

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-255103

(P2003-255103A)

(43) 公開日 平成15年9月10日 (2003.9.10)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームト <sup>7</sup> (参考)
G 0 2 B 1/11		B 3 2 B 7/02	1 0 3 2 H 0 4 2
B 3 2 B 7/02	1 0 3	G 0 2 B 5/02	B 2 H 0 4 9
G 0 2 B 5/02		5/30	2 H 0 9 1
5/30		G 0 2 F 1/1335	5 0 0 2 K 0 0 9
G 0 2 F 1/1335	5 0 0		5 1 0 4 F 1 0 0
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 27 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2002-54179(P2002-54179)

(22) 出願日 平成14年2月28日 (2002.2.28)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 外国 裕久

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(74) 代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平 (外4名)

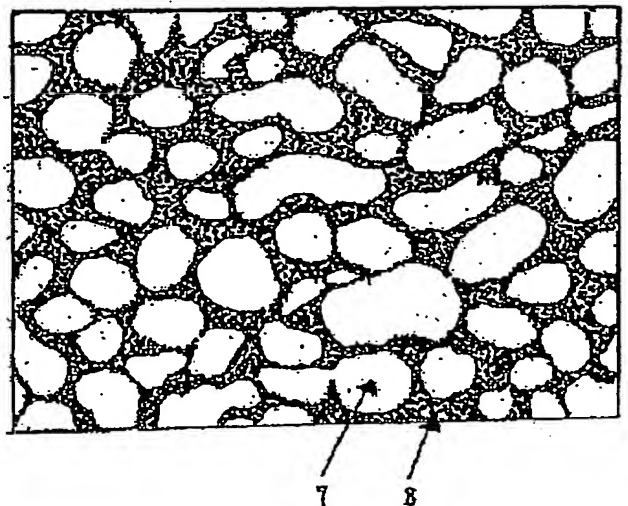
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 反射防止フィルム、偏光板および画像表示装置

(57) 【要約】

【課題】 反射率が低く、耐傷性に優れた、反射防止フィルムもしくはそれを用いた画像表示装置を提供する。

【解決手段】 透明支持体上に、透明支持体よりも低い屈折率を有する低屈折率層を有し、低屈折率層が無機微粒子を含有し、無機微粒子が二次元網目状構造を形成することを特徴とする反射防止フィルム。



(2)

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明支持体上に、透明支持体よりも低い屈折率を有する低屈折率層を有し、低屈折率層が無機微粒子を含有し、無機微粒子が二次元網目状構造を形成することを特徴とする反射防止フィルム。

【請求項2】 透明支持体上に、透明支持体よりも低い屈折率を有する低屈折率層を有し、低屈折率層が無機微粒子とカップリング剤を含有することを特徴とする反射防止フィルム。

【請求項3】 請求項1または2に記載の反射防止フィルムを少なくとも片面に有することを特徴とする偏光板

【請求項4】 請求項1もしくは2に記載の反射防止フィルム、または請求項3に記載の偏光板を低屈折率層がディスプレイの最表面になるように用いたことを特徴とする画像表示装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、反射防止フィルムに関する。特に本発明は、偏光板あるいは液晶表示装置に有利に用いることができる反射防止フィルムに関する。

## 【0002】

【従来の技術】反射防止フィルムは一般に、陰極管表示装置（CRT）、プラズマディスプレイパネル（PDP）や液晶表示装置（LCD）のような画像表示装置において、外光の反射によるコントラスト低下や像の映り込みを防止するために、光学干渉の原理を用いて反射率を低減するディスプレイの最表面に配置される。

【0003】反射防止フィルムの形成法として、透明支持体上に光学的機能層を塗布により形成する方法は、一般に知られている。反射防止のためには、透明支持体の屈折率よりも低い屈折率を有する層（低屈折率層）を設ける、透明支持体上に高屈折率層を設け、その上に低屈折率層を設ける、等の方法により反射率を下げるができる。このような塗布による反射防止フィルムは、連続で生産できるため、大量生産に向いている。

【0004】また、像の映り込みを表面凹凸による散乱を利用して低下させる防眩技術を塗布による反射防止フィルムに適用する方法も一般に知られている。方法としては、表面凹凸を有する支持体上に反射防止層を塗布する方法や、表面凹凸を形成するためのマツト粒子を反射防止層に導入する方法、および、反射防止フィルムをエンボス加工することにより表面凹凸を形成する方法、などがある。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】透明支持体上に透明支持体の屈折率よりも低い屈折率を有する層（低屈折率層）のみを有する反射防止フィルムにおいて、反射率を低減するためには低屈折率層を十分に低屈折率化する必要が生じる。例えばトリアセチルセルロースを支持体と

2

し、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート（UV硬化被膜をハードコート層とする反射防止フィルムで450nmから650nmにおける平均反射率を1.6%以下にするためには屈折率を1.40以下にしなければならない。屈折率1.40以下の素材としては無機物ではフッ化マグネシウムやフッ化カルシウム、有機物ではフッ素含有率の大きい含フッ素化合物が挙げられるが、これらフッ素化合物は凝集力不足および基材との密着不足のためディスプレイの最表面に配置するフィルムとしては耐傷性が不足していた。

【0006】本発明の目的は、反射率が低く、耐傷性に優れた、反射防止フィルムもしくはその反射防止フィルムを用いた画像表示装置を提供することである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の目的は、下記（1）～（13）の反射防止フィルムおよび（14）の偏光板および（15）の反射防止フィルムを用いた画像表示装置により達成された。

【0008】（1） 透明支持体上に、透明支持体よりも低い屈折率を有する低屈折率層を有し、低屈折率層が無機微粒子を含有し、無機微粒子が二次元網目状構造を形成することを特徴とする反射防止フィルム。

（2） 透明支持体上に、透明支持体よりも低い屈折率を有する低屈折率層を有し、低屈折率層が無機微粒子とカップリング剤を含有することを特徴とする反射防止フィルム。

（3） 低屈折率層が一般式（1）で表される化合物を含有することを特徴とする前記（1）に記載の反射防止フィルム。

30 一般式（1）  $(R^1)_m - Si(OR^2)_n$

（一般式（1）式中、 $R^1$ は置換もしくは無置換のアルキル基もしくは、アリアル基を表す。 $R^2$ は置換もしくは無置換のアルキル基もしくはアシル基を表す。 $m$ は0～3の整数を表す。 $n$ は1～4の整数を表す。 $m$ と $n$ の合計は4である。）

（4） シランカップリング剤が上記一般式（1）で表される化合物であることを特徴とする前記（2）記載の反射防止フィルム。

40 （5） 低屈折率層が前記無機微粒子と熟または電離放射線により架橋するフッ素化合物からなることを特徴とする前記（1）～（4）いずれかに記載の反射防止フィルム。

（6） 無機微粒子が平均粒径0.001～0.2μmのシリカであることを特徴とする前記（1）～（5）のいずれかに記載の反射防止フィルム。

（7） 低屈折率層の下層が高屈折率層であり、かつ高屈折率層と支持体の間に1～10μmの厚さを有するハードコート層が設けられている前記（1）～（6）のいずれかに記載の反射防止フィルム。

50 （8） 高屈折率層とハードコート層の間に、屈折率が

(3)

3

低屈折率層よりも高く、かつ高屈折率層よりは低い中屈折率層が設けられている前記(7)記載の反射防止フィルム。

(9) 低屈折率層の下層が $1 \sim 10 \mu\text{m}$ の厚さを有するハードコート層である前記(1)～(6)のいずれか1項に記載の反射防止フィルム。

(10) 低屈折率層とハードコート層の間に、高屈折率ハードコート層を有し、高屈折率ハードコート層が、 $1.57 \sim 2.00$ の屈折率を有し、かつ平均粒径 $0.3 \sim 20 \mu\text{m}$ のマット剤粒子を有し、防眩性を有することを特徴とする前記(9)記載の反射防止フィルム。

(11) ハードコート層が平均粒径 $0.3 \sim 20 \mu\text{m}$ のマット剤粒子を有し、防眩性を有することを特徴とする前記(9)記載の反射防止フィルム。

(12) ハードコート層が $1.57 \sim 2.00$ の屈折率を有することを特徴とする前記(9)または(11)記載の反射防止フィルム。

(13) 透明支持体がトリアセチルセルロース、ポリエチレンテレフタレート、またはポリエチレンナフタレートであることを特徴とする前記(1)～(12)のいずれかに記載の反射防止フィルム

(14) 前記(1)～(13)のいずれか1項に記載の反射防止フィルムを少なくとも片面に有することを特徴とする偏光板

(15) 前記(1)～(13)のいずれか1項に記載の反射防止フィルムまたは前記(14)に記載の偏光板を低屈折率層がディスプレイの最表層になるように用いたことを特徴とする画像表示装置。

#### 【0009】

【発明の実施の形態】【反射防止フィルムの構成】図1は、最も基本的な反射防止フィルムの構成を示す断面模式図である。図1に示す反射防止フィルムは、透明支持体(1)上に、本発明の低屈折率層(2)が設けられている。図2は、反射防止フィルムの別の構成を示す断面模式図である。図2に示す反射防止フィルムは、透明支持体(1)上に、防眩層(3)、本発明の低屈折率層

(2)が順次設けられている。図3は、反射防止フィルムのまた別の構成を示す断面模式図である。図3に示す反射防止フィルムは、透明支持体(1)上に、ハードコート層(4)、防眩層(3)、本発明の低屈折率層(2)が順次設けられている。

【0010】図4は、反射防止フィルムのさらに別の構成を示す断面模式図である。図4に示す反射防止フィルムは、透明支持体(1)上に、ハードコート層(4)、本発明の低屈折率層(2)が順次設けられている。図5は、反射防止フィルムのさらにまた別の構成を示す断面模式図である。図5に示す反射防止フィルムは、透明支持体(1)上に、ハードコート層(4)、高屈折率層(5)、本発明の低屈折率層(2)が順次設けられている。図6は、反射防止フィルムの他の構成を示す断面模

4

式図である。図6に示す反射防止フィルムは、透明支持体(1)上に、ハードコート層(4)、中屈折率層(6)、高屈折率層(5)、本発明の低屈折率層(2)が順次設けられている。

【0011】【網目構造】本発明では、無機微粒子を含む低屈折率層において、無機微粒子が二次元網目構造を有する。二次元網目構造を層の上から見た例を図7に示した。本発明の二次元網目構造は、無機微粒子8の1次粒子が塗布膜の乾燥過程で面内で偏在化し、図7に示すような空孔部分7が生じたものを指す。ここでいう空孔7は無機微粒子8が低屈折率層内で全く存在しないか、存在したとしても、網目状部分と比較して50倍以上無機微粒子密度が小さい領域を意味する。二次元網目構造の網目は途切れていても良く、例を図8に示した。この構造は、光学顕微鏡、SEM、などで確認することができる。

【0012】本発明の二次元網目構造の好ましい態様は、平均空孔面積が $0.3 \sim 1000 \mu\text{m}^2$ であり、より好ましくは $1 \sim 100 \mu\text{m}^2$ である。空孔面積%(全面積に対する空孔面積の割合)は $40 \sim 90\%$ であり、より好ましくは $50 \sim 80\%$ である。平均空孔面積と空孔面積%は光学顕微鏡写真あるいはSEM写真を解析することにより求めることができる。図8のように、網目が途切れ途切れの場合は、途切れた網目の延長上に仮定の網目を想定し、およその平均空孔面積を求めることができる。

【0013】本発明では、無機微粒子の二次元網目構造が形成されることにより、著しく耐擦傷性が良化することができた。形成された無機微粒子の二次元網目状構造が微小なマット剤のような役目を果たすことにより耐擦傷性が著しく良化していると考えられるが、機構は明らかではない。また、本発明の無機微粒子の二次元網目構造を形成する機構も明らかではなく、結果的に該構造を形成すれば良い。以下に該構造を形成するのに好ましい態様を説明する。

【0014】本発明の低屈折率層に用いられる無機微粒子としては低屈折率のものが好ましく用いられ、屈折率としては $1.30 \sim 1.49$ が好ましく、無機微粒子の好ましいものは、シリカ、フッ化マグネシウムであり、特にシリカが好ましい。該無機微粒子の平均粒径は $0.001 \sim 0.2 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.001 \sim 0.05 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。微粒子の粒径はなるべく均一(単分散)であることが好ましい。

【0015】該無機微粒子の添加量は、低屈折率層の全重量の $5 \sim 90$ 質量%であることが好ましく、 $10 \sim 70$ 質量%であると更に好ましく、 $10 \sim 50$ 質量%が特に好ましい。

【0016】本発明では該無機微粒子を表面処理を施して用いることが特に好ましい。表面処理法としてはプラズマ放電処理やコロナ放電処理のような物理的表面処理

(4)

5

とカップリング剤を使用する化学的表面処理があるが、カップリング剤の使用が好ましい。カップリング剤としては、一般式(1)の化合物も含めたオルガノアルコキシメタル化合物(例、チタンカップリング剤、シランカップリング剤)が好ましく用いられる。該無機微粒子がシリカの場合はシランカップリング処理が特に有効であり、一般式(1)の化合物が好ましい。

【0017】一般式(1)

$(R^1)_m - Si(OR^2)_n$

一般式(1)式中、 $R^1$ は置換もしくは無置換のアルキル基もしくは、アリール基を表す。 $R^2$ は置換もしくは無置換のアルキル基もしくはアシル基を表す。 $m$ は0~3の整数を表す。 $n$ は1~4の整数を表す。 $m$ と $n$ の合計は4である。

【0018】一般式(1)で表される化合物について説明する。一般式(1)において $R^1$ は置換もしくは無置換のアルキル基もしくはアリール基を表す。アルキル基としてはメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ヘキシル、*t*-ブチル、*sec*-ブチル、ヘキシル、デシル、ヘキサデシル等が挙げられる。アルキル基として好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは1~6のものである。アリール基としてはフェニル、ナフチル等が挙げられ、好ましくはフェニル基である。置換基としては特に制限はないが、ハロゲン(フッ素、塩素、臭素等)、水酸基、メルカプト基、カルボキシ基、エポキシ基、アルキル基(メチル、エチル、*i*-プロピル、プロピル、*t*-ブチル等)、アリール基(フェニル、ナフチル等)、芳香族ヘテロ環基(フリル、ピラゾリル、ピリジル等)、アルコキシ基(メトキシ、エトキシ、*i*-プロポキシ、ヘキシルオキシ等)、アリールオキシ(フェノキシ等)、アルキルチオ基(メチルチオ、エチルチオ等)、アリールチオ基(フェニルチオ等)、アルケニル基(ビニル、1-プロペニル等)、アルコキシシリル基(トリメトキシシリル、トリエトキシシリル等)、アシルオキシ基(アセトキシ、アクリロイルオキシ、メタクリロイルオキシ等)、アルコキシカルボニル基(メトキシカルボニル、エトキシカルボニル等)、アリールオキシカルボニル基(フェノキシカルボニル等)、カルバモイル基(カルバモイル、*N*-メチルカルバモイル、*N*、*N*-ジメチルカルバモイル、*N*-メチル-*N*-オクチルカルバモイル等)、アシルアミノ基(アセチルアミノ、ベンゾイルアミノ、アクリルアミノ、メタクリルアミノ等)等が好ましい。これらのうちで更に好ましくは水酸基、メルカプト基、カルボキシ基、エポキシ基、アルキル基、アルコキシシリル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基であり、特に好ましくはエポキシ基、重合性のアシルオキシ基(アクリロイルオキシ、メタクリロイルオキシ)、重合性のアシルアミノ基(アクリルアミノ、メタクリルアミノ)である。またこれら置換基は更に置換されていて

6

も良い。 $R^2$ は置換もしくは無置換のアルキル基もしくはアシル基を表す。アルキル基、アシル基ならびに置換基の説明は $R^1$ と同じである。 $R^2$ として好ましくは無置換のアルキル基もしくは無置換のアシル基であり、特に好ましくは無置換のアルキル基である。 $m$ は0~3の整数を表す。 $n$ は1~4の整数を表す。 $m$ と $n$ の合計は4である。 $R^1$ もしくは $R^2$ が複数存在するとき、複数の $R^1$ もしくは $R^2$ はそれぞれ同じであっても異なっても良い。 $m$ として好ましくは0、1、2であり、特に好ましくは1である。

【0019】以下に一般式(1)で表される化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0020】

【化1】

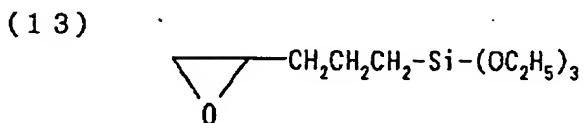
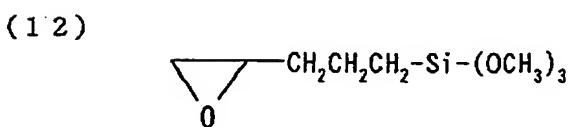
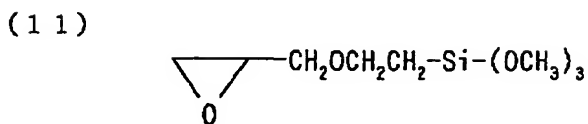
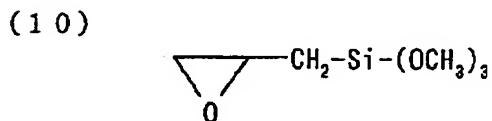
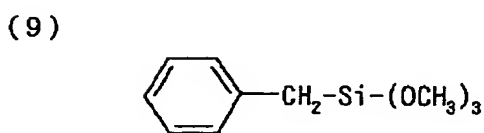
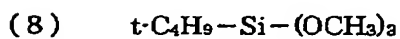
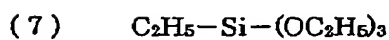
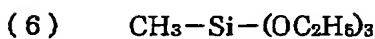
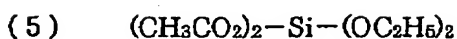
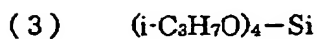
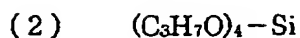
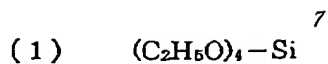
10

20

30

40

50

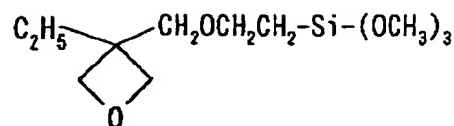


[0021]

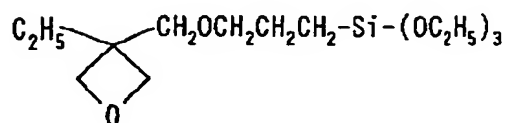
(5)

{化2}

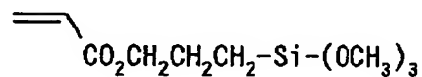
(14)



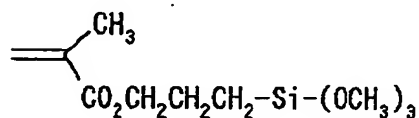
(15)



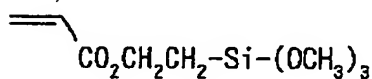
(18)



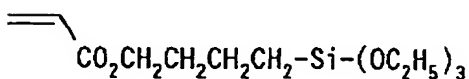
(19)



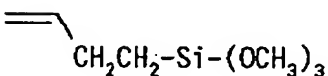
(20)



(21)



(22)



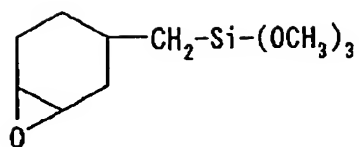
[0022]

{化3}

(6)

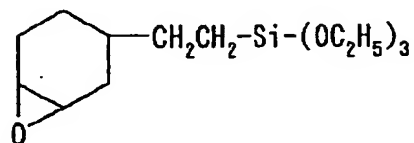
9

(23)

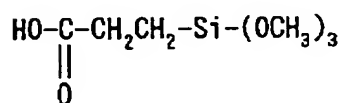


10

(24)



(25)



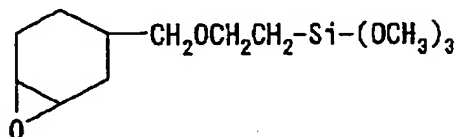
(26)



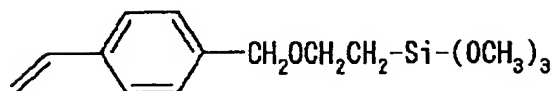
(27)



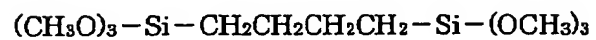
(28)



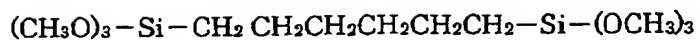
(29)



(30)

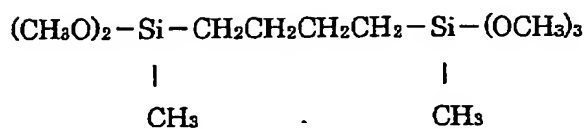


(7)

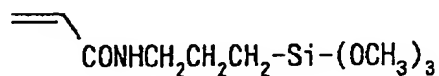
11  
(31)

12

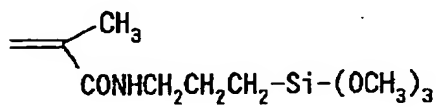
(32)



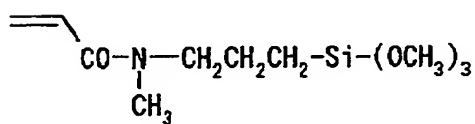
(33)



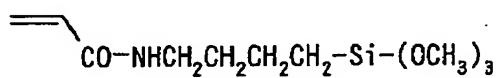
(34)



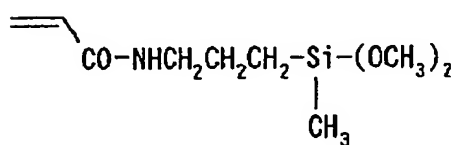
(35)



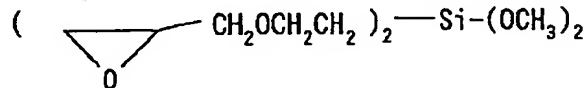
(36)



(37)

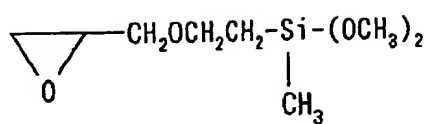


(38)



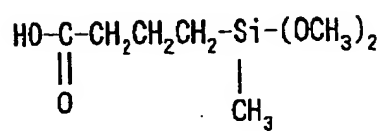
(8)

13  
(39)

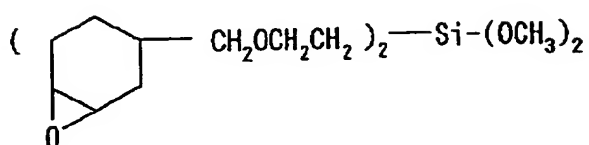


14

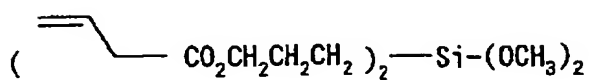
(40)



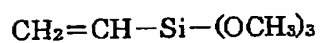
(41)



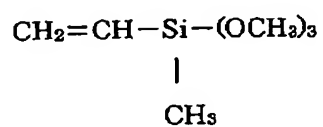
(42)



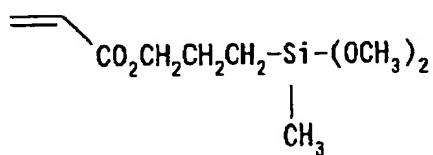
(43)



(44)



(45)



[0025]

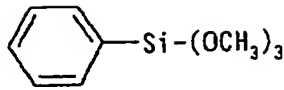
[化6]



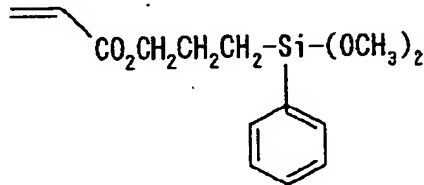
(9)

15

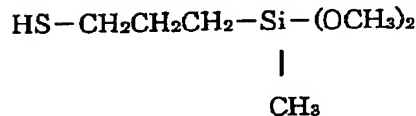
(46)



(47)



(48)



【0026】これらの具体例の中で、(1)、(1) \*  $m\lambda/4 \times 0.7 < n_1 d_1 < m\lambda/4 \times 1.3$  ……数式(I)

【0030】式中、mは正の奇数であり、 $n_1$ は低屈折率層の屈折率であり、そして、 $d_1$ は低屈折率層の膜厚(nm)である。また、 $\lambda$ は波長であり、500~550nmの範囲の値である。なお、上記数式(I)を満たすとは、上記波長の範囲において数式(I)を満たすm(正の奇数、通常1である)が存在することを意味している。

【0031】本発明の低屈折率層を形成する素材のうち、前述の無機微粒子以外の素材について以下に説明する。

【0032】本発明の低屈折率層は、屈折率の低いポリマー、あるいは屈折率の低い化合物とポリマーとの混合物から形成する。また、特開平9-288201号公報に記載されているように、光の波長以下のサイズの空気または真空からなるマイクロボイドを均一に形成することによって、低屈折率を達成することもできる。

【0033】屈折率の低い化合物としては、フッ素化合物あるいはケイ素化合物が用いられる。フッ素化合物とケイ素化合物とを併用してもよい。好ましくはフッ素化合物である。

【0034】ケイ素化合物は、下記式で表される有機置換ケイ素系化合物が好ましい。

【0035】 $\text{R}^3\text{aR}^4\text{bSiX}_4-(\text{a}+\text{b})$

式中、 $\text{R}^3$ および $\text{R}^4$ は、それぞれ、アルキル基、アルケニル基、アリール基またはフルオロアルキル基であり；Xは、アルコキシ基、アルコシアルコキシ基、ハロゲン原子およびアシルオキシ基からなる群より選ばれる加水分解可能な置換基であり；a、bは、それぞれ、0、1または2であって、 $\text{a}+\text{b}$ は1または2である。アルキル基、アルケニル基、アリール基およびフルオロアルキル基は、置換基(例、ハロゲン原子、エポキシ

16

\* 2)、(18)、(19)等が特に好ましい。

【0027】一般式(1)の化合物は、低屈折率層の無機微粒子の表面処理剤として該層塗布液調製以前にあらかじめ表面処理を施すために用いてもよいが、本発明では特に、該層塗布液調製時に塗布液中に添加して用いることが好ましい。好ましい添加量としては、無機微粒子に対して0.5~1000質量%、より好ましくは5~900質量%、さらに好ましくは50~700質量%である。このとき、過剰なシランカップリング剤は塗布乾燥の過程で蒸発させる事が好ましい。

【0028】【低屈折率層】本発明の低屈折率層について以下に説明する。本発明の反射防止フィルムの低屈折率層の屈折率は透明支持体の屈折率より低く、本発明の反射防止フィルムの低屈折率層の屈折率は、1.38~1.49が好ましく、より好ましくは1.38~1.44の範囲にある。さらに、低屈折率層は下記数式(I)を満たすことが低反射率化の点で好ましい。

【0029】

基、アミノ、メルカプト、メタクリルオキシ、シアノ)を有していてもよい。上記ケイ素化合物の加水分解生成物を用いてもよい。

【0036】低屈折率層に用いられるフッ素化合物としては、フッ素原子を有するモノマーを重合して形成した含フッ素ポリマーが好ましい。含フッ素ポリマーが架橋性官能基を有し、塗布後に架橋することがさらに好ましい。架橋方法としては、熱または電離放射線により架橋することが好ましい。熱架橋性の含フッ素ポリマーの具体例としてはオプスターJN7228(商品名、屈折率1.42の熱架橋性含フッ素ポリマー、フッ素含量約36質量%、JSR(株)製)などがある。電離放射線架橋性の含フッ素ポリマーとしては、側鎖にエチレン性不飽和基を有するポリマーが好ましい。これらのエチレン性不飽和基を有するポリマーの架橋は電離放射線の照射により行うことができる。このとき光ラジカル開始剤を添加するとさらに好ましい。光ラジカル重合開始剤としては、例えば、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ミヒラーのベンゾイルベンゾエート、アミロキシムエステル、テトラメチルチウラムモノサルファイドおよびチオキサントン類等が挙げられる。特に、光開裂型の光ラジカル重合開始剤が好ましい。光開裂型の光ラジカル重合開始剤については、最新UV硬化技術(P.159、発行人；高薄一弘、発行所；(株)技術情報協会、1991年発行)に記載されている市販の光開裂型の光ラジカル重合開始剤としては、日本チバガイギー(株)製のイルガキュア(651, 184, 907)等が挙げられる。光重合開始剤は、含フッ素ポリマー100質量部に対して、0.1~15質量部の範囲で使用する事が好ましく、より好ましくは1~10質量部の範囲である。光重合開始剤に加えて、光増感剤を用いてもよい。光増

(10)

17

感剤の具体例として、*n*-ブチルアミン、トリエチルアミン、トリ-*n*-ブチルホスフィン、ミヒラーのケトンおよびチオキサントンを挙げることができる。電離放射線架橋性の含フッ素ポリマーの別の例としては、側鎖に酸触媒架橋性の官能基を有するポリマーを電離放射線酸発生剤と組み合わせる方法、および側鎖に塩基触媒反応性の官能基を有するポリマーを電離放射線塩基発生剤とを組み合わせる方法、がある。前者がより好ましく、酸触媒架橋性の官能基としてはエポキシ基が好ましい。電離放射線酸発生剤としては光酸発生剤が好ましく、具体的にはトリアリールスルホニウム塩類およびジアリールヨードニウム塩類が好ましい。光酸発生剤は、含フッ素ポリマー100質量部に対して、0.1~15質量部の範囲で使用する事が好ましく、より好ましくは1~10質量部の範囲である。電離放射線としてはUV、光、電子線、放射線などが利用できるが、光が好ましい。光のなかでもUVが好ましい。UVの光源としてはメタルハライドランプ、高圧水銀ランプ、などが好ましく、メタルハライドランプがより好ましい。UVの照度および照射量は、ベースへの悪影響がない限りはなるべく大きい方が好ましく、照度：50~1000mW/cm<sup>2</sup>、照射量：200~1000mJ/cm<sup>2</sup>が好ましく、より好ましくは照度：150~600mW/cm<sup>2</sup>、照射量：250~900mJ/cm<sup>2</sup>である。膜強度改良のために、無機化合物の微粒子を含フッ素ポリマー中に分散させることがさらに好ましい。

【0037】含フッ素ポリマーの物性としては、動摩擦係数0.03~0.15、水に対する接触角90~120°を有する事が好ましい。

【0038】フッ素原子を有するモノマー単位的具体例としては、例えばフルオロオレフィン類（例えばフルオロエチレン、ビニリデンフルオリド、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロ-2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキソール等）、（メタ）アクリル酸の部分または完全フッ素化アルキルエステル誘導体類（例えばビスコート6FM（大阪有機化学製）やM-2020（ダイキン製）等）、完全または部分フッ素化ビニルエーテル類等である。架橋性基付与のためのモノマーとしてはグリシジルメタクリレートのように分子内にあらかじめ架橋性官能基を有する（メタ）アクリレートモノマーの他、カルボキシル基やヒドロキシル基、アミノ基、スルホン酸基等を有する（メタ）アクリレートモノマー（例えば（メタ）アクリル酸、メチロール（メタ）アクリレート、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート、アリルアクリレート等）が挙げられる。後者は共重合の後、架橋構造を導入できることが特開平10-25388号および特開平10-147739号に知られている。

【0039】また上記含フッ素モノマーを構成単位とするポリマーだけでなく、フッ素原子を含有しないモノマ

18

ーとの共重合体を用いてもよい。併用可能なモノマー単位には特に限定はなく、例えばオレフィン類（エチレン、プロピレン、イソブレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン等）、アクリル酸エステル類（アクリル酸メチル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸2-エチルヘキシル）、メタクリル酸エステル類（メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、エチレングリコールジメタクリレート等）、スチレン誘導体（スチレン、ジビニルベンゼン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレン等）、ビニルエーテル類（メチルビニルエーテル等）、ビニルエステル類（酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、桂皮酸ビニル等）、アクリルアミド類（*N*-tert-ブチルアクリルアミド、*N*-シクロヘキシルアクリルアミド等）、メタクリルアミド類、アクリロニトリル誘導体等を挙げることができる。

【0040】本発明に係る低屈折率層を形成するために用いる塗布液の溶媒組成としては、単独および混合のいずれでもよい。下層に防眩層を有する場合は、溶媒の乾燥速度が遅くなりすぎると塗布膜厚にムラが生じ、反射率が高くなってしまうため、沸点が100℃以下の溶媒が50~100%であることが好ましく、より好ましくは80~100%、より好ましくは90~100%である。

【0041】沸点が100℃以下の溶媒としては、例えば、ヘキサン（沸点68.7℃）、ヘプタン（98.4）、シクロヘキサン（80.7）、ベンゼン（80.1）などの炭化水素類、ジクロロメタン（39.8）、クロロホルム（61.2）、四塩化炭素（76.8）、1, 2-ジクロロエタン（83.5）、トリクロロエチレン（87.2）などのハロゲン化炭化水素類、ジエチルエーテル（34.6）、ジイソプロピルエーテル（68.5）、ジプロピルエーテル（90.5）、テトラヒドロフラン（66）などのエーテル類、ギ酸エチル（54.2）、酢酸メチル（57.8）、酢酸エチル（77.1）、酢酸イソプロピル（89）などのエステル類、アセトン（56.1）、2-ブタノン（=メチルエチルケトン、79.6）などのケトン類、メタノール（64.5）、エタノール（78.3）、2-プロパノール（82.4）、1-プロパノール（97.2）などのアルコール類、アセトニトリル（81.6）、プロピオニトリル（97.4）などのシアノ化合物類、二硫化炭素（46.2）、などがある。このうちケトン類、エステル類が好ましく、特に好ましくはケトン類である。ケトン類の中では2-ブタノンが特に好ましい。

【0042】沸点が100℃を以上の溶媒としては、例えば、オクタン（125.7）、トルエン（110.6）、キシレン（138）、テトラクロロエチレン（121.2）、クロロベンゼン（131.7）、ジオキサン（101.3）、ジブチルエーテル（142.4）、酢酸イソブチル（118）、シクロヘキサノン（15

(11)

19

5. 7)、2-メチル-4-ペンタノン (=MIBK、115. 9)、1-ブタノール (117. 7)、N, N-ジメチルホルムアミド (153)、N, N-ジメチルアセトアミド (166)、ジメチルスルホキシド (189)、などがある。好ましくは、シクロヘキサノン、2-メチル-4-ペンタノン、である。

【0043】本発明に係る低屈折率層成分を前述の組成の溶媒で希釈することにより本発明の低屈折率層用塗布液が調製される。塗布液濃度は、塗布液の粘度、低屈折率層素材の比重などを考慮して適宜調節される事が好ましいが、0. 1~20質量%が好ましく、より好ましくは1~10質量%である。

【0044】【防眩層】本発明の反射防止フィルムは必要に応じ、低屈折率層よりも下層に、表面に微細な凹凸を有する防眩層を設けることができる。また、必要に応じ、防眩性ハードコート層の下層に平滑なハードコート層を設けることができる。

【0045】本発明の反射防止フィルムでは膜強度を向上させる目的で各層に無機微粒子を添加することが好ましい。各層に添加する無機微粒子はそれぞれ同じでも異なっても良く、各層の屈折率、膜強度、膜厚、塗布性などの必要性能に応じて、種類、添加量、は適宜調節されることが好ましい。本発明に使用する無機微粒子形状は特に制限されるものではなく、例えば、球状、板状、繊維状、棒状、不定形、中空等のいずれも好ましく用いられるが、球状が分散性がよくより好ましい。また、無機微粒子の種類についても特に制限されるものではないが、非晶質のものが好ましく用いられ、金属の酸化物、窒化物、硫化物またはハロゲン化物からなることが好ましく、金属酸化物が特に好ましい。金属原子としては、Na、K、Mg、Ca、Ba、Al、Zn、Fe、Cu、Ti、Sn、In、W、Y、Sb、Mn、Ga、V、Nb、Ta、Ag、Si、B、Bi、Mo、Ce、Cd、Be、PbおよびNi等が挙げられる。無機微粒子の平均粒子径は、透明な硬化膜を得るためには、0. 001~0. 2  $\mu\text{m}$ の範囲内の値とするのが好ましく、より好ましくは0. 001~0. 1  $\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは0. 001~0. 06  $\mu\text{m}$ である。ここで、粒子の平均粒径はコールターカウンターにより測定される。

【0046】本発明における無機微粒子の使用法は特に制限されるものではないが、例えば、乾燥状態で使用することができるし、あるいは水もしくは有機溶媒に分散した状態で使用することもできる。本発明において、無機微粒子の凝集、沈降を抑制する目的で、分散安定化剤を併用することも好ましい。分散安定化剤としては、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、セルロース誘導体、ポリアミド、リン酸エステル、ポリエーテル、界面活性剤および、一般式(1)の化合物も含め、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、等を使

20

用することができる。特にシランカップリング剤が硬化後の皮膜が強いため好ましい。分散安定化剤としてのシランカップリング剤の添加量は特に制限されるものではないが、例えば、無機微粒子100質量部に対して、1質量部以上の値とするのが好ましい。また、分散安定化剤の添加方法も特に制限されるものではないが、予め加水分解したものを添加することもできるし、あるいは、分散安定化剤であるシランカップリング剤と無機微粒子とを混合後、さらに加水分解および縮合する方法を採ることができるが、後者の方がより好ましい。また一般式(1)の化合物は、無機フィラーの分散安定化剤として用いられる以外に、さらに各層のバインダー構成成分の一部として、塗布液調製時の添加剤としても用いることが好ましい。

【0047】本発明の防眩性ハードコート層について以下に説明する。防眩性ハードコート層はハードコート性を付与するためのバインダー、防眩性を付与するためのマツト粒子、および高屈折率化、架橋収縮防止、高強度化のための無機微粒子、から形成される。バインダーとしては、飽和炭化水素鎖またはポリエーテル鎖を主鎖として有するポリマーであることが好ましく、飽和炭化水素鎖を主鎖として有するポリマーであることがさらに好ましい。また、バインダーポリマーは架橋構造を有することが好ましい。飽和炭化水素鎖を主鎖として有するバインダーポリマーとしては、エチレン性不飽和モノマーの重合体が好ましい。飽和炭化水素鎖を主鎖として有し、かつ架橋構造を有するバインダーポリマーとしては、二個以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーの(共)重合体が好ましい。高屈折率にするには、このモノマーの構造中に芳香族環や、フッ素以外のハロゲン原子、硫黄原子、リン原子、及び窒素原子から選ばれた少なくとも1種の原子を含むことが好ましい。

【0048】二個以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーとしては、多価アルコールと(メタ)アクリル酸とのエステル(例、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1, 4-ジクロヘキサジエニルジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート)、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、1, 2, 3-シクロヘキサントラメタアクリレート、ポリウレタンポリアクリレート、ポリエステルポリアクリレート)、ビニルベンゼンおよびその誘導体(例、1, 4-ジビニルベンゼン、4-ビニル安息香酸-2-アクリロイルエチルエステル、1, 4-ジビニルシクロヘキサノン)、ビニルスルホン(例、ジビニルスルホン)、アクリルアミド(例、メチレンビスアクリルアミド)およびメタクリル

(12)

21

アミドが挙げられる。上記モノマーは2種以上併用してもよい。

【0049】高屈折率モノマーの具体例としては、ビス(4-メタクリロイルチオフェニル)スルフィド、ビニルナフタレン、ビニルフェニルスルフィド、4-メタクリロキシフェニル-4'-メトキシフェニルチオエーテル等が挙げられる。これらのモノマーも2種以上併用してもよい。

【0050】これらのエチレン性不飽和基を有するモノマーの重合は、光ラジカル開始剤あるいは熱ラジカル開始剤の存在下、電離放射線の照射または加熱により行うことができる。従って、エチレン性不飽和基を有するモノマー、光ラジカル開始剤あるいは熱ラジカル開始剤、マツト粒子および無機フィラーを含有する塗液を調製し、該塗液を透明支持体上に塗布後電離放射線または熱による重合反応により硬化して防眩性反射防止フィルムを形成することができる。光ラジカル重合開始剤としては、例えば、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ミヒラーのベンゾイルベンゾエート、 $\alpha$ -アミロキシムエステル、テトラメチルチウラムモノサルファイドおよびチオキサントン類等が挙げられる。特に、光開裂型の光ラジカル重合開始剤が好ましい。光開裂型の光ラジカル重合開始剤については、最新UV硬化技術(P. 159, 発行人; 高薄一弘, 発行所; (株) 技術情報協会, 1991年発行)に記載されている市販の光開裂型の光ラジカル重合開始剤としては、日本チバガイギー(株)製のイルガキュア(651, 184, 907)等が挙げられる。光重合開始剤は、多官能モノマー100質量部に対して、0.1~15質量部の範囲で使用する事が好ましく、より好ましくは1~10質量部の範囲である。光重合開始剤に加えて、光増感剤を用いてもよい。光増感剤の具体例として、 $n$ -ブチルアミン、トリエチルアミン、トリー $n$ -ブチルホスフィン、ミヒラーのケトンおよびチオキサントンを挙げることができる。

【0051】ポリエーテルを主鎖として有するポリマーは、多官能エポキシ化合物の開環重合体が好ましい。多官能エポキシ化合物の開環重合は、光酸発生剤あるいは熱酸発生剤の存在下、電離放射線の照射または加熱により行うことができる。従って、多官能エポキシ化合物、光酸発生剤あるいは熱酸発生剤、マツト粒子および無機フィラーを含有する塗液を調製し、該塗液を透明支持体上に塗布後電離放射線または熱による重合反応により硬化して防眩性反射防止フィルムを形成することができる。

【0052】二個以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーの代わりにまたはそれに加えて、架橋性官能基を有するモノマーを用いてポリマー中に架橋性官能基を導入し、この架橋性官能基の反応により、架橋構造をバインダーポリマーに導入してもよい。架橋性官能基の例には、イソシアナート基、エポキシ基、アジリジン基、オ

22

キサゾリン基、アルデヒド基、カルボニル基、ヒドラジン基、カルボキシル基、メチロール基および活性メチレン基が含まれる。ビニルスルホン酸、酸無水物、シアノアクリレート誘導体、メラミン、エーテル化メチロール、エステルおよびウレタン、テトラメトキシシランのような金属アルコキシドも、架橋構造を導入するためのモノマーとして利用できる。ブロックイソシアナート基のように、分解反応の結果として架橋性を示す官能基を用いてもよい。すなわち、本発明において架橋性官能基は、すぐには反応を示すものではなくとも、分解した結果反応性を示すものであってもよい。これら架橋性官能基を有するバインダーポリマーは塗布後、加熱することによって架橋構造を形成することができる。

【0053】防眩性ハードコート層には、防眩性付与の目的で、平均粒径が0.3~20 $\mu$ m、好ましくは1~10 $\mu$ m、より好ましくは1.5~7.0 $\mu$ mのマツト粒子、例えば無機化合物の粒子または樹脂粒子が含有される。マツト粒子は大きすぎると表面の質感が悪化し、小さすぎると防眩効果がなくなってしまう。上記マツト粒子の具体例としては、例えばシリカ粒子、 $TiO_2$ 粒子等の無機化合物の粒子; 架橋アクリル粒子、架橋スチレン粒子、メラミン樹脂粒子、ベンゾグアナミン樹脂粒子等の樹脂粒子が好ましく挙げられる。なかでも架橋スチレン粒子が好ましい。マツト粒子の形状は、真球あるいは不定形のいずれも使用できる。また、異なる2種以上のマツト粒子を併用して用いてもよい。上記マツト粒子は、形成された防眩性ハードコート層中のマツト粒子量が好ましくは10~1000 $mg/m^2$ 、より好ましくは30~100 $mg/m^2$ となるように防眩性ハードコート層に含有される。また、特に好ましい態様は、マツト粒子として架橋スチレン粒子を用い、防眩性ハードコート層の膜厚の2分の1よりも大きい粒径の架橋スチレン粒子が、該架橋スチレン粒子全体の40~100%を占める態様である。ここで、マツト粒子の粒度分布はコールターカウンター法により測定し、測定された分布を粒子数分布に換算する。

【0054】防眩性ハードコート層には、層の屈折率を高めるために、上記のマツト粒子に加えて、チタン、ジルコニウム、アルミニウム、インジウム、亜鉛、錫、アンチモンのうちより選ばれる少なくとも1種の金属の酸化物からなり、平均粒径が0.2 $\mu$ m以下、好ましくは0.1 $\mu$ m以下、より好ましくは0.06 $\mu$ m以下である無機微粒子が含有されることが好ましい。また逆に、マツト粒子との屈折率差を大きくするために、高屈折率マツト粒子を用いた防眩性ハードコート層では層の屈折率を低目に保つためにケイ素の酸化物を用いることも好ましい。好ましい粒径は前述の無機微粒子と同じである。防眩性ハードコート層に用いられる無機微粒子の具体例としては、 $TiO_2$ 、 $ZrO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $In_2O_3$ 、 $ZnO$ 、 $SnO_2$ 、 $Sb_2O_3$ 、 $ITO$ と $SiO_2$ 等

(13)

23

が挙げられる。TiO<sub>2</sub>およびZrO<sub>2</sub>が高屈折率化の点で特に好ましい。該無機微粒子は表面をシランカップリング処理又はチタンカップリング処理されることも好ましく、微粒子表面にバインダー種と反応できる官能基を有する表面処理剤が好ましく用いられる。これらの無機微粒子の添加量は、防眩性ハードコート層の全質量の10～90%であることが好ましく、より好ましくは20～80%であり、特に好ましくは30～75%である。なお、このような微粒子は、粒径が光の波長よりも十分小さいために散乱が生じず、バインダーポリマーに該微粒子が分散した分散体は光学的に均一な物質として振舞う。

【0055】本発明の防眩性ハードコート層のバインダーおよび無機微粒子の混合物の合計の屈折率は、1.48～2.00であることが好ましく、より好ましくは1.50～2.00、さらに好ましくは1.57～2.00である。防眩性ハードコート層のバインダーの屈折率は低すぎると反射防止効果が悪化し、高すぎると反射光の色味が悪化する。屈折率を上記範囲とするには、バインダー及び無機微粒子の種類及び量割合を適宜選択すればよい。どのように選択するかは、予め実験的に容易に知ることができる。

【0056】本発明の防眩性ハードコート層は、特に塗布ムラ、乾燥ムラ、点欠陥等の面状均一性を確保するために、フッ素系、シリコン系の何れかの界面活性剤、あるいはその両者を防眩層形成用の塗布組成物中に含有する。特にフッ素系の界面活性剤は、より少ない添加量において、本発明の防眩性反射防止フィルムの塗布ムラ、乾燥ムラ、点欠陥等の面状故障を改良する効果が現れるため、好ましく用いられる。フッ素系の界面活性剤の好ましい例としては、スリーエム社製のフロラードFC-431等のパーフルオロアルキルスルホン酸アミド基含有ノニオン、大日本インキ社製のメガファックF-171、F-172、F-173、F-176PF等のパーフルオロアルキル基含有オリゴマー等が挙げられる。シリコン系の界面活性剤としては、エチレングリコール、プロピレングリコール等のオリゴマー等の各種の置換基で側鎖や主鎖の末端が変性されたポリジメチルシロキサン等が挙げられる。

【0057】しかしながら、上記のような界面活性剤を使用することにより、防眩層表面にF原子を含有する官能基および/またはSi原子を有する官能基が偏析することにより防眩層の表面エネルギーが低下し、上記防眩層上に低屈折率層をオーバーコートしたときに反射防止性能が悪化する問題が生じる。これは低屈折率層を形成するために用いられる塗布組成物の濡れ性が悪化するために低屈折率層の膜厚の目視では検知できない微小なムラが悪化するためと推定される。このような問題を解決するためには、フッ素系および/またはシリコン系の界面活性剤の構造と添加量を調整することにより、防眩

24

層の表面エネルギーを好ましくは25mN・m<sup>-1</sup>～70mN・m<sup>-1</sup>に、より好ましくは35mN・m<sup>-1</sup>～70mN・m<sup>-1</sup>に制御することが効果的であり、さらに後述するように低屈折率層の塗布溶剤を50～100質量パーセントが100℃以下の沸点を有するものとするのが効果的であることを見出した。また、上記のような表面エネルギーを実現するためには、X線光電子分光法で測定したフッ素原子由来のピークと炭素原子由来のピークの比であるF/Cが0.40以下、および/またはシリコン原子由来のピークと炭素原子由来のピークの比であるSi/Cが0.30以下であることが必要である。防眩性ハードコート層の膜厚は1～10μmが好ましく、1.2～6μmがより好ましい。

【0058】【ハードコート層】本発明の反射防止フィルムが防眩性ハードコート層を有する場合、さらにフィルム強度向上の目的で防眩性を持たないいわゆる平滑なハードコート層も好ましく用いられ、透明支持体と防眩性ハードコート層の間に塗設される。また本発明の反射防止フィルムにおいて、防眩性が不要である場合にも、平滑なハードコート層が用いられる。平滑なハードコート層に用いる素材は防眩性付与のためのマト粒子を用いないこと以外は上記防眩性ハードコート層において挙げたものと同様であり、好ましくはバインダーと無機微粒子から形成される。本発明の平滑なハードコート層では無機微粒子としては強度および汎用性の点でシリカ、アルミナが好ましく、特にシリカが好ましい。また該無機微粒子は表面をシランカップリング処理されることが好ましく、微粒子表面にバインダー種と反応できる官能基を有する表面処理剤が好ましく用いられる。これらの無機微粒子の添加量は、ハードコート層の全質量の10～90%であることが好ましく、より好ましくは20～80%であり、特に好ましくは30～75%である。平滑なハードコート層の膜厚は1～10μmが好ましく、1.2～6μmがより好ましい。

【0059】【高、中屈折率層】高屈折率層の屈折率は、1.65～2.40であることが好ましく、1.70～2.20であることがさらに好ましい。中屈折率層の屈折率は、低屈折率層の屈折率と高屈折率層の屈折率との間の値となるように調整され、1.55～1.80であることが好ましい。高屈折率層および中屈折率層のヘイズは、3%以下であることが好ましい。

【0060】図5は、優れた反射防止性能を有する偏光板用保護フィルムの層構成を模式的に示す断面図である。図5に示す態様では、透明支持体1と高屈折率層5と低屈折率層2は以下の関係を満足する屈折率を有する。高屈折率層5の屈折率>透明支持体1の屈折率>低屈折率層2の屈折率

【0061】図5のような層構成では、特開昭59-50401号公報に記載されているように、高屈折率層が下記数式(II)、低屈折率層が下記数式(III)をそれ

(14)

25

それ満足することがさらに優れた反射防止性能を有する  
反射防止フィルムを作製できる点で好ましい。

\* 【0062】

$$(n\lambda/4) \times 0.7 < n_2 d_2 < (n\lambda/4) \times 1.3 \quad \text{数式 (II)}$$

【0063】数式 (II) 中、 $n$  は正の整数 (一般に 1、2 または 3) であり、 $n_2$  は高屈折率層の屈折率であり、そして、 $d_2$  は高屈折率層の層厚 (nm) である。 ※

【0064】

$$(h\lambda/4) \times 0.7 < n_3 d_3 < (h\lambda/4) \times 1.3 \quad \text{数式 (III)}$$

【0065】数式 (III) 中、 $h$  は正の奇数 (一般に 1) であり、 $n_3$  は低屈折率層の屈折率であり、そして、 $d_3$  は低屈折率層の層厚 (nm) である。 $\lambda$  は可視光線の波長であり、380~680 (nm) の範囲の値である。なお、上記数式 (II) および数式 (III) を満たすとは、数式 (I) の場合と同様に、上記各波長の範囲において数式 (II) を満たす  $n$  (正の整数、一般に 1、2 または 3 である) および  $h$  (正の奇数、一般に 1 である) が存在することを意味している。以下、数式 (IV) ~ (IX) についても同様である。

【0066】図 6 に示す態様は、透明支持体 1、ハードコート層 4、中屈折率層 6、高屈折率層 5、低屈折率層 ★

$$(i\lambda/4) \times 0.7 < n_4 d_4 < (i\lambda/4) \times 1.3 \quad \text{数式 (IV)}$$

【0068】数式 (IV) 中、 $i$  は正の整数 (一般に 1、2 または 3) であり、 $n_4$  は中屈折率層の屈折率であり、そして、 $d_4$  は中屈折率層の層厚 (nm) である。 ☆

※  $\lambda$  は可視光線の波長であり、380~680 (nm) の範囲の値である。

【0069】

$$(j\lambda/4) \times 0.7 < n_5 d_5 < (j\lambda/4) \times 1.3 \quad \text{数式 (V)}$$

【0070】数式 (V) 中、 $j$  は正の整数 (一般に 1、2 または 3) であり、 $n_5$  は高屈折率層の屈折率であり、そして、 $d_5$  は高屈折率層の層厚 (nm) である。 ◆

◆  $\lambda$  は可視光線の波長であり、380~680 (nm) の範囲の値である。

【0071】

$$(k\lambda/4) \times 0.7 < n_6 d_6 < (k\lambda/4) \times 1.3 \quad \text{数式 (VI)}$$

【0072】数式 (VI) 中、 $k$  は正の奇数 (一般に 1) であり、 $n_6$  は低屈折率層の屈折率であり、そして、 $d_6$  は低屈折率層の層厚 (nm) である。 $\lambda$  は可視光線の波長であり、380~680 (nm) の範囲の値である。

\* (VII)、高屈折率層が下記数式 (VIII)、低屈折率層が下記数式 (IX) をそれぞれ満足することが、特に好ましい。ここで、 $\lambda$  は 500 nm、 $i$  は 1、 $j$  は 2、 $k$  は 1 である。

【0073】

図 2 (b) のような層構成では、中屈折率層が下記数式 \*

$$(i\lambda/4) \times 0.80 < n_4 d_4 < (i\lambda/4) \times 1.00 \quad \text{数式 (VII)}$$

【0074】

$$(j\lambda/4) \times 0.75 < n_5 d_5 < (j\lambda/4) \times 0.95 \quad \text{数式 (VIII)}$$

【0075】

$$(k\lambda/4) \times 0.95 < n_6 d_6 < (k\lambda/4) \times 1.05 \quad \text{数式 (IX)}$$

【0076】なお、ここで記載した高屈折率、中屈折率、低屈折率とは層相互の相対的な屈折率の高低をいう。ハードコート層、中屈折率層、高屈折率層に、平均粒径が 0.2~10  $\mu\text{m}$  の粒子を含有させて、防眩機能を有する防眩性反射防止フィルムを作製することも好ましい。

【0077】中屈折率層および高屈折率層は、比較的屈折率が高いポリマーを用いて形成することが好ましい。屈折率が高いポリマーの例には、ポリスチレン、スチレン共重合体、ポリカーボネート、メラミン樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂および環状 (脂環式または芳香

族) イソシアネートとポリオールとの反応で得られるポリウレタンが含まれる。その他の環状 (芳香族、複素環式、脂環式) 基を有するポリマーや、フッ素以外のハロゲン原子を置換基として有するポリマーも、屈折率が高い。二重結合を導入してラジカル硬化を可能にしたモノマーの重合反応によりポリマーを形成してもよい。

【0078】屈折率の高い無機微粒子を前述のモノマーと開始剤、有機置換されたケイ素化合物、または上記ポリマー中に分散してもよい。無機微粒子としては、金属 (例、アルミニウム、チタニウム、ジルコニウム、アンチモン) の酸化物が好ましい。モノマーと開始剤を用い



(15)

27

る場合は、塗布後に電離放射線または熱による重合反応によりモノマーを硬化させることで、耐傷性や密着性に優れる中屈折率層や高屈折率層が形成できる。無機微粒子の平均粒径は、0.01~0.1  $\mu\text{m}$ であることが好ましい。

【0079】被膜形成能を有する有機金属化合物から、高屈折率層または中屈折率層を形成してもよい。有機金属化合物は、適当な媒体に分散できるか、あるいは液状であることが好ましい。有機金属化合物の例には、金属アルコレート（例、チタンテトラエトキシド、チタンテトラ-*i*-プロポキシド、チタンテトラ-*n*-プロポキシド、チタンテトラ-*n*-ブトキシド、チタンテトラ-*sec*-ブトキシド、チタンテトラ-*tert*-ブトキシド、アルミニウムトリエトキシド、アルミニウムトリ-*i*-プロポキシド、アルミニウムトリブトキシド、アンチモントリエトキシド、アンチモントリブトキシド、ジルコニウムテトラエトキシド、ジルコニウムテトラ-*i*-プロポキシド、ジルコニウムテトラ-*n*-プロポキシド、ジルコニウムテトラ-*n*-ブトキシド、ジルコニウムテトラ-*sec*-ブトキシド、ジルコニウムテトラ-*tert*-ブトキシド）、キレート化合物（例、ジ-イソプロポキシチタニウムビスアセチルアセトネート、ジ-ブトキシチタニウムビスアセチルアセトネート、ジ-エトキシチタニウムビスアセチルアセトネート、ビスアセチルアセトンジルコニウム、アルミニウムアセチルアセトネート、アルミニウムジ-*n*-ブトキシドモノエチルアセトアセテート、アルミニウムジ-*i*-プロポキシドモノメチルアセトアセテート、トリ-*n*-ブトキシドジルコニウムモノエチルアセトアセテート）、有機酸塩（例、炭酸ジルコニウムアンモニウム）およびジルコニウムを主成分とする活性無機ポリマーが含まれる。

【0080】反射防止フィルムには、さらに、防湿層、帯電防止層や保護層を設けてもよい。特に低屈折率層の上に、保護層を設けることが好ましい。保護層は、滑り層または汚れ防止層として機能する。滑り層に用いる滑り剤の例には、ポリオルガノシロキサン（例、ポリジメチルシロキサン、ポリジエチルシロキサン、ポリジフェニルシロキサン、ポリメチルフェニルシロキサン、アルキル変性ポリジメチルシロキサン）、天然ワックス

（例、カルナウバワックス、キャンデリラワックス、ホホバ油、ライスワックス、木ろう、蜜ろう、ラノリン、鯨ろう、モンタンワックス）、石油ワックス（例、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス）、合成ワックス（例、ポリエチレンワックス、フィッシャー・トロプシュワックス）、高級脂肪脂肪酸アミド（例、ステアラミド、オレインアミド、N, N'-メチレンビスステアラミド）、高級脂肪酸エステル（例、ステアリン酸メチル、ステアリン酸ブチル、グリセリンモノステアラート、ソルビタンモノオレエート）、高級脂肪酸金属塩（例、ステアリン酸亜鉛）およびフッ素含有ポリマ

28

ー（例、パーフルオロ主鎖型パーフルオロポリエーテル、パーフルオロ側鎖型パーフルオロポリエーテル、アルコール変性パーフルオロポリエーテル、イソシアネート変性パーフルオロポリエーテル）が含まれる。汚れ防止層には、含フッ素疎水性化合物（例、含フッ素ポリマー、含フッ素界面活性剤、含フッ素オイル）を添加する。保護層の厚さは、反射防止機能に影響しないようにするため、0.02  $\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、0.01  $\mu\text{m}$ 以下であると更に好ましい。

【0081】[透明支持体] 本発明の反射防止フィルムの透明支持体としては、プラスチックフィルムを用いることが好ましい。プラスチックフィルムを形成するポリマーとしては、セルロースエステル（例、トリアセチルセルロース、ジアセチルセルロース、代表的には富士写真フィルム社製TAC-TD80U, TD80UFなど）、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリエステル（例、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート）、ポリスチレン、ポリオレフィン、ノルボルネン系樹脂（アトロン：商品名、JSR社製）、非晶質ポリオレフィン（ゼオネックス：商品名、日本ゼオン社製）、などが挙げられる。このうちトリアセチルセルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、が好ましく、特にトリアセチルセルロース（屈折率：1.49）が好ましい。

【0082】本発明の反射防止フィルムを液晶表示装置に用いる場合、片面に粘着層を設ける等してディスプレイの最表面に配置する。該透明支持体がトリアセチルセルロースの場合は偏光板の偏光層を保護する保護フィルムとしてトリアセチルセルロースが用いられるため、本発明の反射防止フィルムをそのまま保護フィルムに用いることがコストの上では好ましい。

【0083】トリアセチルセルロースフィルムは、トリアセチルセルロースを溶剤に溶解することで調整したトリアセチルセルロースドープを単層流延、複数層共流延の何れかの流延方法により作製したトリアセチルセルロースフィルムが好ましい。

【0084】特に、環境保全の観点から、トリアセチルセルロースを低温溶解法あるいは高温溶解法によってジクロロメタンを実質的に含まない溶剤に溶解することで調整したトリアセチルセルロースドープを用いて作製したトリアセチルセルロースフィルムが好ましい。単層のトリアセチルセルロースフィルムは、公開特許公報の特開平7-11055号等で開示されているドラム流延、あるいはバンド流延等により作製され、後者の複数の層からなるトリアセチルセルロースフィルムは、公開特許公報の特開昭61-94725号、特公昭62-43846号等で開示されている、いわゆる共流延法により作製される。

【0085】例えば、原料フレークをハロゲン化炭化水素類（ジクロロメタン等）、アルコール類（メタノー

(16)

29

ル、エタノール、ブタノール等)、エステル類(乳酸メチル、酢酸メチル等)、エーテル類(ジオキサン、ジオキソラン、ジエチルエーテル等)等の溶剤にて溶解し、これに必要な応じて可塑剤、紫外線吸収剤、劣化防止剤、滑り剤、剥離促進剤等の各種の添加剤を加えた溶液(ドープと称する)を、水平式のエンドレスの金属ベルトまたは回転するドラムからなる支持体の上に、ドープ供給手段(ダイと称する)により流延する。単層ならば単一のドープを単層流延し、複数の層ならば高濃度のセルロースエステルドープの両側に低濃度ドープを共流延し、支持体上である程度乾燥して剛性が付与されたフィルムを支持体から剥離し、次いで各種の搬送手段により乾燥部を通過させて溶剤を除去する。

【0086】上記のような、トリアセチルセルロースを溶解するための溶剤としては、ジクロロメタンが代表的である。しかし、地球環境や作業環境の観点では、溶剤はジクロロメタン等のハロゲン化炭化水素を実質的に含まないことが好ましい。「実質的に含まない」とは、有機溶剤中のハロゲン化炭化水素の割合が5質量%未満

(好ましくは2質量%未満)であることを意味する。ジクロロメタン等を実質的に含まない溶剤を用いてトリアセチルセルロースのドープを調整する場合には、後述するような特殊な溶解法を用いることが好ましい。

【0087】第一の方法は、冷却溶解法と称され、以下に説明する。まず室温付近の温度(−10〜40℃)で溶剤中にトリアセチルセルロースを攪拌しながら徐々に添加する。次に、混合物は−100〜−10℃(好ましくは−80〜−10℃、さらに好ましくは−50〜−20℃、最も好ましくは−50〜−30℃)に冷却する。冷却は、例えば、ドライアイス・メタノール浴(−75℃)や冷却したジエチレングリコール溶液(−30〜−20℃)中で実施できる。このように冷却すると、トリアセチルセルロースと溶剤の混合物は固化する。さらに、これを0〜200℃(好ましくは0〜150℃、さらに好ましくは0〜120℃、最も好ましくは0〜50℃)に加熱すると、溶剤中にトリアセチルセルロースが流動する溶液となる。昇温は、室温中に放置するだけでもよいし、温浴中で加熱してもよい。

【0088】第二の方法は、高温溶解法と称され、以下に説明する。まず室温付近の温度(−10〜40℃)で溶剤中にトリアセチルセルロースを攪拌しながら徐々に添加する。本発明のトリアセチルセルロース溶液は、各種溶剤を含有する混合溶剤中にトリアセチルセルロースを添加し予め膨潤させることが好ましい。本法において、トリアセチルセルロースの溶解濃度は30質量%以下が好ましいが、フィルム製膜時の乾燥効率の点から、なるべく高濃度であることが好ましい。次に有機溶剤混合液は、0.2MPa〜30MPaの加圧下で70〜240℃に加熱される(好ましくは80〜220℃、更に好ましくは100〜200℃、最も好ましくは100〜1

30

90℃)。次にこれらの加熱溶液はそのままでは塗布できないため、使用された溶剤の最も低い沸点以下に冷却する必要がある。その場合、−10〜50℃に冷却して常圧に戻すことが一般的である。冷却はトリアセチルセルロース溶液が内蔵されている高圧高温容器やラインを、室温に放置するだけでもよく、更に好ましくは冷却水などの冷媒を用いて該装置を冷却してもよい。ジクロロメタン等のハロゲン化炭化水素を実質的に含まないセルロースアセテートフィルムおよびその製造法については発明協会公開技報(公技番号2001.1745、2001年3月15日発行、以下公開技報2001.1745号と略す)に記載されている。

【0089】上記のトリアセチルセルロースフィルムの膜厚は特に限定されるものではないが、膜厚は1〜300μmがよく、好ましくは30〜150μm、特に好ましくは50〜120μmである。

【0090】[酸化处理] 透明支持体の酸化处理は、公知の手法、例えば、アルカリ液の中にセルロースエステルフィルムを適切な時間浸漬して実施される。酸化处理することにより、透明支持体の表面が親水化される。偏光板用保護フィルムは、透明支持体の親水化された表面を偏光膜と接着させて使用する。親水化された表面は、ポリビニルアルコールを主成分とする偏光膜との接着性を改良するのに有効である。酸化处理は、透明支持体の表面の水に対する接触角が40°以下になるように実施することが好ましい。更に好ましくは30°以下、特に好ましくは20°以下である。酸化处理の具体的手段としては、以下の2つから選択することができる。汎用のトリアセチルセルロースフィルムと同一の工程で処理できる点で(1)が優れているが、反射防止膜面まで酸化处理されるため、表面がアルカリ加水分解されて膜が劣化する点、酸化处理液が残ると汚れになる点が問題になり得る。その場合には、特別な工程となるが、

(2)が優れる。

(1) 透明支持体上に反射防止層を形成後に、アルカリ液中に少なくとも1回浸漬することで、該フィルムの裏面を酸化处理する

(2) 透明支持体上に反射防止層を形成する前または後に、アルカリ液を該反射防止フィルムの反射防止フィルムを形成する面とは反対側の面に塗布し、加熱、水洗および/または中和することで、該フィルムの裏面だけを酸化处理する

【0091】[表面処理] 酸化处理したセルロースエステルフィルムに用いるコロナ放電処理、グロー放電処理、火焰処理としては、公知の手法を用いることが出来る。グロー放電処理は、例えば、特公昭35-7578号、同36-10336号、同45-22004号、同45-22005号、同45-24040号、同46-43480号、米国特許3,057,792号、同3,057,795号、同3,179,482号、同3,2



(17)

31

88, 638号、同3, 309, 299号、同3, 424, 735号、同3, 462, 335号、同3, 475, 307号、同3, 761, 299号、英国特許997, 093号、特開昭53-129262号等に記載の手法を用いることができる。

【0092】グロー放電処理時の圧力は0.005~20 Torrとするのが好ましい。より好ましくは0.02~2 Torrである。圧力が低すぎると支持体表面を十分に改質することができず、十分な接着性を得ることができない。一方、圧力が高すぎると安定な放電が起こらない。また、電圧は、500~5000Vの間が好ましい。より好ましくは500~3000Vである。電圧が低過ぎると支持体表面を十分に改質することができず、十分な接着性を得ることができない。使用する放電周波数は、直流から数1000MHz、好ましくは50Hz~20MHz、更に好ましくは1KHz~1MHzである。放電処理強度は、0.01KV・A・分/m<sup>2</sup>~5KV・A・分/m<sup>2</sup>が好ましく、更に好ましくは0.15KV・A・分/m<sup>2</sup>~1KV・A・分/m<sup>2</sup>である。グロー放電処理を施した支持体は、グロー放電処理しながら、又は、グロー放電処理後直ちに冷却ロールを用いて温度を下げるのが好ましい。火焰処理としては、例えば、液化プロパンガス、天然ガスなどを利用できる。空気と混合しながら処理することが好ましく、好ましいガス/空気の混合比は、液化プロパンガスでは容積比で1/14~1/22、より好ましくは1/16~1/19である。天然ガスでは1/6~1/10、より好ましくは1/7~1/9である。火焰処理は1~50Kcal/m<sup>2</sup>で実施することが好ましく、より好ましくは3~20Kcal/m<sup>2</sup>である。またバーナーの内炎の先端と支持体の距離を4cm未満とすることがより効果的である。

【0093】本発明の反射防止フィルムの各層は以下の方法で形成することができるが、この方法に制限されない。まず、各層を形成するための成分を含有した塗布液が調製される。次に、各層の塗布液を、ディップコート法、エアナイフコート法、カーテンコート法、ローラーコート法、ワイヤーバーコート法、グラビアコート法やエクストルージョンコート法（米国特許2681294号明細書参照）により透明支持体上に順次、塗布、乾燥、硬化することにより各層を形成する。マイクログラビアコート法が特に好ましい。

【0094】本発明で用いられるマイクログラビアコート法とは、直径が約20~50mmで全周にグラビアパターンが刻印されたグラビアロールを支持体の下方に、かつ支持体の搬送方向に対してグラビアロールを逆回転させると共に、該グラビアロールの表面からドクターブレードによって余剰の塗布液を掻き落として、定量の塗布液を前記支持体の上面が自由状態にある位置におけるその支持体の下面に塗布液を転写させて塗工することを特徴とするコート法である。

32

【0095】本発明の反射防止フィルムが防眩性を有する場合、ヘイズ値は3~50%、好ましくは4~45%の範囲にあり、そして450nmから650nmの平均反射率が2.2%以下、好ましくは1.9%以下である。本発明の反射防止フィルムが防眩性を有する場合、上記範囲のヘイズ値及び平均反射率であることにより、透過画像の劣化を伴わずに良好な防眩性および反射防止性が得られる。

【0096】本発明の偏光板は、偏光層の2枚の保護フィルムのうち少なくとも1枚に上記反射防止フィルムを用いてなる。本発明の反射防止フィルムを最表層に使用することにより、外光の映り込み等が防止され、耐傷性、防汚性等も優れた偏光板とすることができる。また、本発明の偏光板において反射防止フィルムが保護フィルムを兼ねることで、製造コストを低減できる。

【0097】本発明の反射防止フィルムは、液晶表示装置（LCD）、プラズマディスプレイパネル（PDP）、エレクトロルミネッセンスディスプレイ（ELD）や陰極管表示装置（CRT）のような画像表示装置に適用することができる。本発明の反射防止フィルムは透明支持体を有しているので、透明支持体側を画像表示装置の画像表示面に接着して用いられる。また、本発明の反射防止フィルムは、偏光子、透明支持体およびディスプレイ液晶の配向を固定した光学異方層から構成される光学補償フィルム、並びに光散乱層からなる偏光板と組み合わせ用いられることが好ましい。光散乱層からなる偏光板は、例えば特開平11-305010号公報等に記載がある。

【0098】さらに詳述すると、本発明の反射防止フィルムは、偏光子の表面保護フィルムの片側として用いた場合、ツイステッドネマチック（TN）、スーパーツイステッドネマチック（STN）、バーティカルアライメント（VA）、インプレインスイッチング（IPS）、オブティカルリーコンペンセイテッドベンドセル（OCB）等のモードの透過型、反射型、または半透過型の液晶表示装置に好ましく用いることができる。特にTNモードやIPSモードの液晶表示装置に対しては、特開2001-100043号等に記載されているように、視野角拡大効果を有する光学補償フィルムを偏光子の裏表2枚の保護フィルムの中の本発明の反射防止フィルムとは反対側の面に用いることにより、1枚の偏光板の厚みで反射防止効果と視野角拡大効果を有する偏光板を得ることができ、特に好ましい。

【0099】偏光膜としては、いかなる偏光膜をも適用することができる。例えばポリビニルアルコール系フィルムを連続的に供給し、その両端を保持手段により保持しつつ張力を付与して延伸する際、フィルム的一方端の実質保持開始点から実質保持解除点までの保持手段の軌跡L1と、もう一端の実質保持開始点から実質保持解除点までの保持手段の軌跡L2が、左右の実質保持解除点

(18)

33

の距離Wに対し、下記式(2)の関係にあると共に、左右の実質保持開始点を結ぶ直線は、保持工程に導入されるフィルムの中心線と略直交するものとし、左右の実質保持解除点を結ぶ直線は、次工程に送り出されるフィルムの中心線と略直交するようにして延伸したものであってもよい(米国特許公開2002-8840号参照)。

$$\text{式(2)} \quad |L2-L1| > 0.4W$$

【0100】また、透過型または半透過型の液晶表示装置に用いる場合には、市販の輝度向上フィルム(偏光選択層を有する偏光分離フィルム、例えば住友3M(株)製のD-BEFなど)と併せて用いることにより、さらに視認性の高い表示装置を得ることができる。また、 $\lambda/4$ 板と組み合わせることで、反射型液晶用の偏光板や、有機ELディスプレイ用表面保護板として表面および内部からの反射光を低減するのに用いることができる。さらに、PET、PEN等の透明支持体上に本発明の反射防止層を形成して、プラズマディスプレイパネル(PDP)や陰極管表示装置(CRT)のような画像表示装置に適用できる。

【0101】本発明を詳細に説明するために、以下に実施例を挙げて説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0102】

【実施例】(ハードコート層用塗布液Aの調製)ジベンタエリスリトールペンタアクリレートとジベンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物(DPHA、日本化薬(株)製)150gをメチルエチルケトン/シクロヘキサノン=50/50%の混合溶媒206gに溶解した。得られた溶液に、シリカゾル30%メチルエチルケトン分散物(MEK-ST、日産化学社製、平均粒径約15nm)333g、光重合開始剤(イルガキュア907、チバガイギー社製)7.5gおよび光増感剤(カヤキュア-DETX、日本化薬(株)製)5.0gを49gのメチルエチルケトンに溶解した溶液を加え、孔径1 $\mu$ mのポリプロピレン製フィルターでろ過した。

【0103】(ハードコート層用塗布液Bの調製)市販シリカ含有UV硬化型ハードコート液(デソライトZ7526、JSR社製、固形分濃度72%、シリカ含率38%、平均粒径約20nm)347gをメチルエチルケトン/シクロヘキサノン=50/50%の混合溶媒403gで希釈し、孔径1 $\mu$ mのポリプロピレン製フィルターでろ過した。

【0104】(ハードコート層用塗布液Cの調製)市販アルミナ含有UV硬化型ハードコート液(デソライト、JSR社製、溶剤:イソプロパノール、固形分濃度50%、アルミナ含率50%、平均粒径約20nm)500gをメチルエチルケトン/シクロヘキサノン=50/50%の混合溶媒250gで希釈し、孔径1 $\mu$ mのポリプロピレン製フィルターでろ過した。

【0105】(ハードコート層用塗布液Dの調製)ジベ

34

ンタエリスリトールペンタアクリレートとジベンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物(DPHA、日本化薬(株)製)250gをメチルエチルケトン/シクロヘキサノン=50/50%の混合溶媒439gに溶解した。得られた溶液に、光重合開始剤(イルガキュア907、チバガイギー社製)7.5gおよび光増感剤(カヤキュア-DETX、日本化薬(株)製)5.0gを49gのメチルエチルケトンに溶解した溶液を加え、孔径1 $\mu$ mのポリプロピレン製フィルターでろ過した。

【0106】(ハードコート層用塗布液Eの調製)市販シリカ含有UV硬化型ハードコート液(デソライトZ7526、JSR社製、固形分濃度72%、シリカ含率38%、平均粒径約20nm)450gに $\gamma$ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン(KBM-5103信越化学工業(株)製)を36g加え、この液をメチルエチルケトン/シクロヘキサノン=50/50%の混合溶媒264gで希釈し、孔径1 $\mu$ mのポリプロピレン製フィルターでろ過した。

【0107】(ハードコート層用塗布液Fの調製)ジベンタエリスリトールペンタアクリレートとジベンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物(DPHA、日本化薬(株)製)135gをメチルエチルケトン/シクロヘキサノン=50/50%の混合溶媒196gに溶解した。得られた溶液に、シリカゾル30%メチルエチルケトン分散物(MEK-ST、日産化学社製、平均粒径約15nm)300g、 $\gamma$ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン(KBM-5103信越化学工業(株)製)を25g加え、光重合開始剤(イルガキュア907、チバガイギー社製)7.5gおよび光増感剤(カヤキュア-DETX、日本化薬(株)製)5.0gを82gのメチルエチルケトンに溶解し、孔径1 $\mu$ mのポリプロピレン製フィルターでろ過した。

【0108】(ハードコート層用塗布液Gの調製)ジルコニア含有UV硬化型ハードコート液(デソライトZ7401、JSR社製、固形分濃度48%、ジルコニア含率71%、平均粒径約20nm)278gにジベンタエリスリトールペンタアクリレートとジベンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物(DPHA、日本化薬(株)製)120g、光重合開始剤(イルガキュア907、チバガイギー社製)7.7gを加え、メチルエチルケトン/シクロヘキサノン=50/50%の混合溶媒355gを加え、攪拌した後、孔径1 $\mu$ mのポリプロピレン製フィルターでろ過した。

(ハードコート層用塗布液Hの調製)ジルコニア含有UV硬化型ハードコート液(デソライトZ7401、JSR社製、固形分濃度48%、ジルコニア含率71%、平均粒径約20nm)278gにジベンタエリスリトールペンタアクリレートとジベンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物(DPHA、日本化薬(株)製)120g、光重合開始剤(イルガキュア907、チバガイ

(19)

35

ギー社製) 7.7 g、 $\gamma$ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン (KBM-5103信越化学工業(株)製) を28 gを加え、メチルエチルケトン/シクロヘキサノン=50/50%の混合溶媒355 gを加え、攪拌した後、孔径1  $\mu$ mのポリプロピレン製フィルターでろ過した。

【0109】(防眩性ハードコート層用塗布液Aの調製) 市販ジルコニア含有UV硬化型ハードコート液(デソライトZ7401、JSR社製、固形分濃度48%、ジルコニア含率71%、平均粒径約20 nm) 278 gにジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物(DPHA、日本化薬(株)製) 117 g、光重合開始剤(イルガキュア907、チバガイギー社製) 7.5 g、をメチルエチルケトン/シクロヘキサノン=50/50%の混合溶媒355 gで希釈した。この溶液を塗布、紫外線硬化して得られた塗膜の屈折率は1.61であった。さらにこの溶液に平均粒径2  $\mu$ mの架橋ポリスチレン粒子(商品名: SX-200H、綜研化学(株)製) 10 gを添加して、高速ディスパにて5000 rpmで1時間攪拌、分散した後、孔径30  $\mu$ mのポリプロピレン製フィルターでろ過して防眩性ハードコート層の塗布液Aを調製した。

【0110】(防眩性ハードコート層用塗布液Bの調製) 市販ジルコニア含有UV硬化型ハードコート液(デソライトZ7401、JSR社製、固形分濃度048%、ジルコニア含率71%、平均粒径約20 nm) 521 g、光重合開始剤(イルガキュア907、チバガイギー社製) 7.5 g、をメチルエチルケトン/シクロヘキサノン=50/50%の混合溶媒229 gで希釈した。この溶液を塗布、紫外線硬化して得られた塗膜の屈折率は1.73であった。さらにこの溶液に平均粒径2  $\mu$ mのベンゾグアナミン-ホルムアルデヒド樹脂粒子(商品名: エポスターMS、日本触媒(株)製) 10 gを添加して、高速ディスパにて5000 rpmで1時間攪拌、分散した後、孔径30  $\mu$ mのポリプロピレン製フィルターでろ過して防眩性ハードコート層の塗布液Bを調製した。

【0111】(防眩性ハードコート層用塗布液Cの調製) 市販シリカ含有UV硬化型ハードコート液(デソライトZ7401の溶剤組成変更および開始剤添加品、JSR社製、溶剤組成: メチルイソブチルケトン/メチルエチルケトン=10/90質量比、固形分濃度65%、固形分中ZrO<sub>2</sub>含率約68%、重合性モノマー、重合開始剤含有) 174 gにジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物(DPHA、日本化薬(株)製) 56.4 g、 $\gamma$ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン (KBM-5103信越化学工業(株)製) 18.8 gを加え、さらにメチルエチルケトン12.0 g、メチルイソ

36

ブチルケトン29.8 gで希釈した。この溶液を塗布、紫外線硬化して得られた塗膜の屈折率は1.62であった。さらにこの溶液に平均粒径3.0  $\mu$ mの架橋アクリル粒子(商品名: MX-300、綜研化学(株)製)の25%メチルイソブチルケトン分散液をポリロン分散機にて10000 rpmで30分分散した分散液を29.4 g加え、次いで、平均粒径1.5  $\mu$ mの架橋アクリル粒子(商品名: MXS-150CF、綜研化学(株)製)の30%メチルイソブチルケトン分散液をポリロン分散機にて10000 rpmで30分分散した分散液を80.0 g加えた。上記混合液を孔径30  $\mu$ mのポリプロピレン製フィルターでろ過して防眩性ハードコート層の塗布液Cを調製した。

【0112】(防眩性ハードコート層用塗布液Dの調製) ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物(DPHA、日本化薬(株)製) 125 g、ビス(4-メタクリロイルチオフェニル)スルフィド(MPSMA、住友精化(株)製) 125 gを、439 gのメチルエチルケトン/シクロヘキサノン=50/50%の混合溶媒に溶解した。得られた溶液に、光重合開始剤(イルガキュア907、チバガイギー社製) 5.0 gおよび光増感剤(カヤキュア-DETX、日本化薬(株)製) 3.0 gを49 gのメチルエチルケトンに溶解した溶液を加えた。この溶液を塗布、紫外線硬化して得られた塗膜の屈折率は1.60であった。さらにこの溶液に平均粒径2  $\mu$ mの架橋ポリスチレン粒子(商品名: SX-200H、綜研化学(株)製) 10 gを添加して、高速ディスパにて5000 rpmで1時間攪拌、分散した後、孔径30  $\mu$ mのポリプロピレン製フィルターでろ過してハードコート層の塗布液Dを調製した。

【0113】(防眩性ハードコート層用塗布液Eの調製) 市販ジルコニア含有UV硬化型ハードコート液(デソライトZ7401、JSR社製、固形分濃度48%、ジルコニア含率71%、平均粒径約20 nm) 195 gにジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物(DPHA、日本化薬(株)製) 82 g、 $\gamma$ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン (KBM-5103信越化学工業(株)製) 45.8 g、光重合開始剤(イルガキュア907、チバガイギー社製) 7.5 g、をメチルエチルケトン/シクロヘキサノン=50/50%の混合溶媒348 gで希釈した。この溶液を塗布、紫外線硬化して得られた塗膜の屈折率は1.59であった。さらにこの溶液に平均粒径2  $\mu$ mの架橋ポリスチレン粒子(商品名: SX-200H、綜研化学(株)製) 10 gを添加して、高速ディスパにて5000 rpmで1時間攪拌、分散した後、孔径30  $\mu$ mのポリプロピレン製フィルターでろ過して防眩性ハードコート層の塗布液Eを調製した。

(20)

37

【0114】(防眩性ハードコート層用塗布液Fの調製)市販ジルコニア含有UV硬化型ハードコート液(デソライトZ7401、JSR社製、固形分濃度48%、ジルコニア含率71%、平均粒径約20nm)250gにジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物(DPHA、日本化薬(株)製)105g、 $\gamma$ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン(KBM-5103信越化学工業(株)製)25.8g、光重合開始剤(イルガキュア907、チバガイギー社製)7.5g、をメチルエチルケトン/シクロヘキサノン=50/50%の混合溶媒384gで希釈した。この溶液を塗布、紫外線硬化して得られた塗膜の屈折率は1.61であった。さらにこの溶液に平均粒径2 $\mu$ mの架橋ポリスチレン粒子(商品名: SX-200H、綜研化学(株)製)10gを添加して、高速ディスペにて5000rpmで1時間攪拌、分散した後、孔径30 $\mu$ mのポリプロピレン製フィルターでろ過して防眩性ハードコート層の塗布液Fを調製した。

【0115】(防眩性ハードコート層用塗布液Gの調製)市販シリカ含有UV硬化型ハードコート液(デソライトZ7526の溶剤組成変更品、JSR社製、溶剤組成: メチルイソブチルケトン/メチルエチルケトン=57/43質量比、固形分濃度約7.2%、固形分中SiO<sub>2</sub>含率約38%、重合性モノマー、重合開始剤含有)272gをメチルイソブチルケトン26.2gで希釈した。この溶液を塗布、紫外線硬化して得られた塗膜の屈折率は1.51であった。さらにこの溶液に平均粒径3.5 $\mu$ mの架橋ポリスチレン粒子(商品名: SX-350H、綜研化学(株)製)の25%メチルイソブチルケトン分散液をポリトロン分散機にて10000rpmで30分分散した分散液を44g加え、次いで、平均粒径5 $\mu$ mの架橋ポリスチレン粒子(商品名: SX-500H、綜研化学(株)製)の25%メチルイソブチルケトン分散液をポリトロン分散機にて10000rpmで30分分散した分散液を57.8g加えた。上記混合液を孔径30 $\mu$ mのポリプロピレン製フィルターでろ過して防眩性ハードコート層の塗布液Gを調製した。

【0116】(防眩性ハードコート層用塗布液Hの調製)市販シリカ含有UV硬化型ハードコート液(デソライトZ7526の溶剤組成変更品、JSR社製、溶剤組成: メチルイソブチルケトン/メチルエチルケトン=57/43質量比、固形分濃度約7.2%、固形分中SiO<sub>2</sub>含率約38%、重合性モノマー、重合開始剤含有)245gに $\gamma$ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン(KBM-5103信越化学工業(株)製)19.6gを加え、さらにメチルイソブチルケトン33.6gで希釈した。この溶液を塗布、紫外線硬化して得られた塗膜の屈折率は1.51であった。さらにこの溶液に平均粒径3.5 $\mu$ mの架橋ポリスチレン粒子(商品名: SX-

38

350H、綜研化学(株)製)の25%メチルイソブチルケトン分散液をポリトロン分散機にて10000rpmで30分分散した分散液を44g加え、次いで、平均粒径5 $\mu$ mの架橋ポリスチレン粒子(商品名: SX-500H、綜研化学(株)製)の25%メチルイソブチルケトン分散液をポリトロン分散機にて10000rpmで30分分散した分散液を57.8g加えた。上記混合液を孔径30 $\mu$ mのポリプロピレン製フィルターでろ過して防眩性ハードコート層の塗布液Hを調製した。

【0117】(防眩性ハードコート層用塗布液Iの調製)上記、防眩性ハードコート層用塗布液Hの $\gamma$ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン(KBM-5103信越化学工業(株)製)を、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(KBM-403信越化学工業(株)製)に変更した以外は、添加量も含め塗布液Hと全く同様にして防眩性ハードコート層用塗布液Iを調製した。

【0118】(防眩性ハードコート層用塗布液Jの調製)上記、防眩性ハードコート層用塗布液Hの $\gamma$ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン(KBM-5103信越化学工業(株)製)を、オルトけい酸テトラエチル(和光純薬工業(株)製)に変更した以外は、添加量も含め塗布液Hと全く同様にして防眩性ハードコート層用塗布液Jを調製した。

【0119】(防眩性ハードコート層用塗布液Kの調製)上記、防眩性ハードコート層用塗布液Hの $\gamma$ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン(KBM-5103信越化学工業(株)製)を、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン(KBM-503信越化学工業(株)製)に変更した以外は、添加量も含め塗布液Hと全く同様にして防眩性ハードコート層用塗布液Kを調製した。

【0120】(低屈折率層用塗布液Aの調製)屈折率1.42の熱架橋性含フッ素ポリマー(JN-7228、固形分濃度6%、JSR(株)製)177gにシリカゾル(MEK-ST、平均粒径10~20nm、固形分濃度30%、日産化学社製)15.2g、 $\gamma$ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン(KBM-5103信越化学工業(株)製)29.3gおよびメチルエチルケトン95g、シクロヘキサノン9.0gを添加、攪拌の後、孔径1 $\mu$ mのポリプロピレン製フィルターでろ過して、低屈折率層用塗布液Aを調製した。

【0121】(低屈折率層用塗布液Bの調製)屈折率1.40の熱架橋性含フッ素ポリマー(JN-7223、固形分濃度6%、JSR(株)製)177gに平均粒径30nmのフッ化マグネシウム粒子4.6g、 $\gamma$ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン(KBM-5103信越化学工業(株)製)29.3gおよびメチルエチルケトン106g、シクロヘキサノン9.0gを添加、攪拌の後、孔径5 $\mu$ mのポリプロピレン製フィルタ

(21)

39

一でろ過して、低屈折率層用塗布液Bを調製した。

【0122】(低屈折率層用塗布液Cの調製) 上記、低屈折率層用塗布液Aのγ-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン (KBM-5103信越化学工業(株)製) の量を19.5gに変更した以外は低屈折率層用塗布液Aと全く同様にして低屈折率層用塗布液Cを調製した。

【0123】(低屈折率層用塗布液Dの調製) 上記、低屈折率層用塗布液Aのγ-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン (KBM-5103信越化学工業(株)製) を、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン (KBM-403信越化学工業(株)製) に変更した以外は添加量も含めて低屈折率層用塗布液Aと全く同様にして、低屈折率層用塗布液Dを調製した。

【0124】(低屈折率層用塗布液Eの調製) 上記、低屈折率層用塗布液Aのγ-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン (KBM-5103信越化学工業(株)製) を、オルトけい酸テトラエチル (和光純薬(株)製) に変更した以外は添加量も含めて低屈折率層用塗布液Aと全く同様にして、低屈折率層用塗布液Eを調製した。

【0125】(低屈折率層用塗布液Fの調製) 上記、低屈折率層用塗布液Aのγ-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン (KBM-5103信越化学工業(株)製) を、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン (KBM-503信越化学工業(株)製) に変更した以外は添加量も含めて低屈折率層用塗布液Aと全く同様にして、低屈折率層用塗布液Fを調製した。

【0126】(低屈折率層用塗布液Gの調製) 屈折率1.42の熱架橋性含フッ素ポリマー (JN7228の溶剤組成変更品、溶剤組成: メチルイソブチルケトン/1-ブタノール=85/15質量比、固形分濃度10%、JSR(株)製) 106gにシリカゾル (MEK-ST、平均粒径10~20nm、固形分濃度30%、日産化学社製) 15.2g、γ-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン (KBM-5103信越化学工業(株)製) 29.3gおよびメチルイソブチルケトン166g、シクロヘキサノン9.0gを添加、攪拌の後、孔径1μmのポリプロピレン製フィルターでろ過して、低屈折率層用塗布液Gを調製した。

【0127】(比較用低屈折率層用塗布液Hの調製) 屈折率1.42の熱架橋性含フッ素ポリマー (JN-7228、固形分濃度6%、JSR(株)製) 177gにシリカゾル (MEK-ST、平均粒径10~20nm、固形分濃度30%、日産化学社製) 15.2gおよびメチルエチルケトン116g、シクロヘキサノン9.0gを添加、攪拌の後、孔径1μmのポリプロピレン製フィルターでろ過して、低屈折率層用塗布液を調製した。

【0128】(比較用低屈折率層用塗布液Iの調製) 屈折率1.40の熱架橋性含フッ素ポリマー (JN-72

40

23、固形分濃度6%、JSR(株)製) 177gに平均粒径30nmのフッ化マグネシウム粒子4.6gおよびメチルエチルケトン126.6g、シクロヘキサノン9.0gを添加、攪拌の後、孔径5μmのポリプロピレン製フィルターでろ過して、低屈折率層用塗布液Iを調製した。

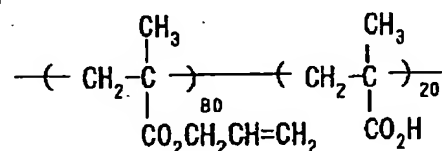
【0129】(比較用低屈折率層用塗布液Jの調製) 屈折率1.42の熱架橋性含フッ素ポリマー (JN7228の溶剤組成変更品、溶剤組成: メチルイソブチルケトン/1-ブタノール=85/15質量比、固形分濃度10%、JSR(株)製) 106gにシリカゾル (MEK-ST、平均粒径10~20nm、固形分濃度30%、日産化学社製) 15.2g、およびメチルイソブチルケトン187g、シクロヘキサノン9.0gを添加、攪拌の後、孔径1μmのポリプロピレン製フィルターでろ過して、低屈折率層用塗布液Jを調製した。

【0130】(中屈折率層用塗布液および高屈折率層塗布液の調製)

(二酸化チタン分散液の調製) 二酸化チタン微粒子 (商品名: TTO-55B、石原産業(株)製) 250g、架橋反応性基含有アニオン性ポリマー (化7) 37.5g、カチオン性モノマー (商品名: DMAEA、興人(株)製) 2.5gおよびシクロヘキサノン710gをダイノミルにより分散し、重量平均径65nmの二酸化チタン分散液を調製した。

【0131】

【化7】



【0132】(中屈折率層用塗布液Aの調製) 上記の二酸化チタン分散液155.2gに、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物 (DPHA、日本化薬(株)製) 89.5g、光重合開始剤 (イルガキュア907、日本チバガイギー(株)製) 4.68g、光増感剤 (カヤキュア-DETX、日本化薬(株)製) 1.56g、メチルエチルケトン770.4g、およびシクロヘキサノン2983.0gを添加して攪拌した。孔径0.4μmのポリプロピレン製フィルターで濾過して中屈折率層用の塗布液Aを調製した。

【0133】(高屈折率層用塗布液Aの調製) 上記の二酸化チタン分散液985.7gに、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物 (DPHA、日本化薬(株)製) 48.8g、光重合開始剤 (イルガキュア907、日本チバガイギー(株)製) 4.03g、光増感剤 (カヤキュア-DETX、日本化薬(株)製) 1.35g、

(22)

41

メチルエチルケトン622.5g、およびシクロヘキサノン1865.0gを添加して攪拌した。孔径0.4μmのポリプロピレン製フィルターで濾過して高屈折率層用の塗布液Aを調製した。

【0134】(高屈折率層用塗布液Bの調製) 上記の二酸化チタン分散液985.7gに、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物(DPHA、日本化薬(株)製)48.8g、アクリル基含有シランカップリング剤33.5g(KBM-5103、信越化学工業(株)製)、光重合開始剤(イルガキュア907、日本チバガイギー(株)製)4.03g、光増感剤(カヤキュアDETX、日本化薬(株)製)1.35g、メチルエチルケトン622.5g、およびシクロヘキサノン1865.0gを添加して攪拌した。孔径0.4μmのポリプロピレン製フィルターで濾過して高屈折率層用の塗布液Bを調製した。

【0135】[実施例1] ハードコート層A~H、防眩性ハードコート層A~K、低屈折率層A~G、中屈折率層A、高屈折率層AおよびBを、それぞれを以下のようにして塗設し、本発明の反射防止フィルムを作製した。また、比較用低屈折率層を塗設し、比較用反射防止フィルムを作製した。積層の組み合わせは表1に記載のとおりに行った。

【0136】(試料1~19、比較例30~33)

#### (1) ハードコート層の塗設

80μmの厚さのトリアセチルセルロースフィルム(TAC-TD80U、富士写真フィルム(株)製)をロール形態で巻き出して、上記のハードコート層用塗布液を線数180本/インチ、深度40μmのグラビアパターンを有する直径50mmのマイクログラビアロールとドクターブレードを用いて、グラビアロール回転数30rpm、搬送速度10m/分の条件で塗布し、120℃、2分で乾燥の後、酸素濃度0.1%以下の窒素パージ下で160W/cmの空冷メタルハライドランプ(アイグラフィックス(株)製)を用いて、照度400mW/cm<sup>2</sup>、照射量300mJ/cm<sup>2</sup>の紫外線を照射して塗布層を硬化させ、厚さ2.5μmのハードコート層を形成し、巻き取った。

#### (2) 防眩性ハードコート層の塗設

該ハードコート層を塗設したトリアセチルセルロースフィルムを再び巻き出して、上記の防眩性ハードコート層用塗布液を線数180本/インチ、深度40μmのグラビアパターンを有する直径50mmのマイクログラビアロールとドクターブレードを用いて、グラビアロール回転数30rpm、搬送速度5m/分の条件で塗布し、120℃で4分乾燥の後、窒素パージ下で160W/cmの空冷メタルハライドランプ(アイグラフィックス(株)製)を用いて、照度400mW/cm<sup>2</sup>、照射量300mJ/cm<sup>2</sup>の紫外線を照射して塗布層を硬化さ

42

せ、厚さ2.5μmの防眩性ハードコート層を形成し、巻き取った。

#### (3) 低屈折率層の塗設

該ハードコート層と防眩性ハードコート層を塗設したトリアセチルセルロースフィルムを再び巻き出して、上記低屈折率層用塗布液を線数180本/インチ、深度40μmのグラビアパターンを有する直径50mmのマイクログラビアロールとドクターブレードを用いて、グラビアロール回転数30rpm、搬送速度10m/分の条件で塗布し、80℃で2分乾燥の後、さらに窒素パージ下で240W/cmの空冷メタルハライドランプ(アイグラフィックス(株)製)を用いて、照度400mW/cm<sup>2</sup>、照射量300mJ/cm<sup>2</sup>の紫外線を照射し、140℃で10分間熱架橋し、厚さ0.096μmの低屈折率層を形成し、巻き取った。

【0137】(実施例20~29、比較例34)

#### (1) ハードコート層の塗設

80μmの厚さのトリアセチルセルロースフィルム(TAC-TD80U、富士写真フィルム(株)製)に、上記のハードコート層用塗布液をグラビアコーターを用いて塗布した。100℃で乾燥した後、酸素濃度が0.1体積%以下の雰囲気になるように窒素パージしながら160W/cmの空冷メタルハライドランプ(アイグラフィックス(株)製)を用いて、照度400mW/cm<sup>2</sup>、照射量300mJ/cm<sup>2</sup>の紫外線を照射して塗布層を硬化させ、厚さ3.5μmのハードコート層を形成した。

#### (2) 中屈折率層の塗設

ハードコート層の上に、中屈折率層用塗布液をグラビアコーターを用いて塗布した。100℃で乾燥した後、酸素濃度が0.1体積%以下の雰囲気になるように窒素パージしながら240W/cmの空冷メタルハライドランプ(アイグラフィックス(株)製)を用いて、照度550mW/cm<sup>2</sup>、照射量600mJ/cm<sup>2</sup>の紫外線を照射して塗布層を硬化させ、中屈折率層(屈折率1.63、膜厚67nm)を形成した。

#### (3) 高屈折率層の塗設

中屈折率層の上に、高屈折率層用塗布液をグラビアコーターを用いて塗布した。100℃で乾燥した後、酸素濃度が0.1体積%以下の雰囲気になるように窒素パージしながら240W/cmの空冷メタルハライドランプ(アイグラフィックス(株)製)を用いて、照度550mW/cm<sup>2</sup>、照射量600mJ/cm<sup>2</sup>の紫外線を照射して塗布層を硬化させ、高屈折率層(屈折率1.90、膜厚107nm)を形成した。

#### (4) 低屈折率層の塗設

高屈折率層の上に、低屈折率層用塗布液をグラビアコーターを用いて塗布した。80℃で乾燥した後、酸素濃度が2体積%以下の雰囲気になるように窒素パージしながら、160W/cmの空冷メタルハライドランプ(アイ



(23)

43

44

グラフィックス (株) 製) を用いて、照度  $400 \text{ mW/cm}^2$ 、照射量  $300 \text{ mJ/cm}^2$  の紫外線を照射し、 $1$   
 $20^\circ\text{C}$  で  $10$  分間加熱して、低屈折率層 (屈折率  $1.4$  \*

\* 3、膜厚  $86 \text{ nm}$ ) を形成した。

【0138】

【表1】

試料No.	ハートコート層	防眩性ハートコート層	中屈折率層	高屈折率層	低屈折率層
1(本発明)	なし	A	なし	なし	A
2(本発明)	なし	B	なし	なし	A
3(本発明)	なし	C	なし	なし	A
4(本発明)	なし	D	なし	なし	C
5(本発明)	なし	E	なし	なし	D
6(本発明)	なし	F	なし	なし	E
7(本発明)	なし	G	なし	なし	A
8(本発明)	なし	H	なし	なし	A
9(本発明)	なし	I	なし	なし	A
10(本発明)	なし	J	なし	なし	A
11(本発明)	なし	K	なし	なし	A
12(本発明)	A	A	なし	なし	A
13(本発明)	B	A	なし	なし	A
14(本発明)	C	A	なし	なし	A
15(本発明)	D	A	なし	なし	A
16(本発明)	E	F	なし	なし	A
17(本発明)	F	F	なし	なし	A
18(本発明)	G	なし	なし	なし	A
19(本発明)	H	なし	なし	なし	A
20(本発明)	A	なし	A	A	G
21(本発明)	B	なし	A	A	G
22(本発明)	E	なし	A	B	G
23(本発明)	F	なし	A	B	G
24(本発明)	A	なし	A	A	A
25(本発明)	A	なし	A	A	B
26(本発明)	A	なし	A	A	C
27(本発明)	A	なし	A	A	D
28(本発明)	A	なし	A	A	E
29(本発明)	A	なし	A	A	F
30(比較例)	なし	H	なし	なし	H
31(比較例)	なし	H	なし	なし	I
32(比較例)	A	A	なし	なし	H
33(比較例)	A	A	なし	なし	I
34(比較例)	A	なし	A	A	J

【0139】 (反射防止膜の評価) 得られたフィルムについて、以下の項目の評価を行った。

## (1) 平均反射率

分光光度計 (日本分光 (株) 製) を用いて、 $380 \sim 780 \text{ nm}$  の波長領域において、入射角  $5^\circ$  における分光反射率を測定した。結果には  $450 \sim 650 \text{ nm}$  の平均反射率を用いた。

## (2) ヘイズ

得られたフィルムのヘイズをヘイズメーターMODEL 1001DP (日本電色工業 (株) 製) を用いて測定した。

## (3) 鉛筆硬度評価

耐傷性の指標として JIS K 5400 に記載の鉛筆硬度評価を行った。反射防止膜を温度  $25^\circ\text{C}$ 、湿度  $60\% \text{ RH}$  で  $2$  時間調湿した後、JIS S 6006 に規定する  $3 \text{ H}$  の試験用鉛筆を用いて、 $1 \text{ kg}$  の荷重にて  $n=5$  の評価において傷が全く認められない : ○  
 $n=5$  の評価において傷が  $1$  または  $2$  つ : △  
 $n=5$  の評価において傷が  $3$  つ以上 : ×

## (4) 接触角、指紋付着性評価

表面の耐汚染性の指標として、光学材料を温度  $25^\circ\text{C}$ 、湿度  $60\% \text{ RH}$  で  $2$  時間調湿した後、水に対する接触角を測定した。またこのサンプル表面に指紋を付着させてから、それをクリーニングクロスで拭き取ったときの状

態を観察して、以下のように指紋付着性を評価した。

指紋が完全に拭き取れる : ○  
指紋がやや見える : △  
指紋がほとんど拭き取れない : ×

## 【0140】 (5) 動摩擦係数測定

表面滑り性の指標として動摩擦係数にて評価した。動摩擦係数は試料を  $25^\circ\text{C}$ 、相対湿度  $60\%$  で  $2$  時間調湿した後、HEIDON-14 動摩擦測定機により  $5 \text{ mm}$  φ ステンレス鋼球、荷重  $100 \text{ g}$ 、速度  $60 \text{ cm/min}$  にて測定した値を用いた。

## (6) 防眩性評価

作成した防眩性フィルムにルーバーなしのむき出し蛍光灯 ( $8000 \text{ cd/m}^2$ ) を映し、その反射像のボケの程度を以下の基準で評価した。

蛍光灯の輪郭が全くわからない : ◎  
蛍光灯の輪郭がわずかにわかる : ○  
蛍光灯はぼけているが、輪郭は識別できる : △  
蛍光灯がほとんどぼけない : ×

## (7) ギラツキ評価

作成した防眩性フィルムにルーバーありの蛍光灯拡散光を映し、表面のギラツキを以下の基準で評価した。

ほとんどギラツキが見られない : ○  
わずかにギラツキがある : △  
目で識別できるサイズのギラツキがある : ×

(24)

45

【0141】(8) スチールウールこすり耐性評価  
ラビングテスターを用いて、以下の条件でこすりテストをおこなった。

試料調湿条件： 25℃、60%RH、2時間以上。

こすり材： 試料と接触するテスターのこすり先端部  
(1cm×1cm) にスチールウール (日本スチールウール製、グレードNo. 0000) を巻いて、動かない\*

非常に注意深く見ても、全く傷が見えない。 : ◎  
非常に注意深く見ると僅かに弱い傷が見える。 : ○  
弱い傷が見える。 : ○△  
中程度の傷が見える。 : △  
一目見ただけで強い傷が見える。 : ×

【0142】(9) 水綿棒こすり耐性評価  
ラビングテスターのこすり先端部に綿棒を固定し、平滑  
皿中で試料の上下をクリップで固定し、室温25℃で、※

こすり距離 (片道) : 1cm、こすり速度 : 約2往復/秒

こすり終えた試料を観察して、膜剥がれが起こった回数  
で、こすり耐性を以下のように評価した。

0~10往復で膜剥がれ : ×  
10~30往復で膜剥がれ : △×  
30~50往復で膜剥がれ : △  
50~100往復で膜剥がれ : ○△  
100~150往復で膜剥がれ : ○  
150往復でも膜剥がれなし : ◎

【0143】(10) 二次元網目構造の評価

試料表面を金蒸着処理し、SEMにより表面写真を撮影し、二次元網目構造の有無を確認した。二次元網目構造を有する試料については、SEM写真を用いて、平均空孔面積 ( $\mu\text{m}^2$ ) および空孔面積% (%) を求めた。SEM写真撮影を、倍率5,000倍、面積17.4×23.0 $\mu\text{m}^2$ 、の条件で行い、10視野の平均値をもって評価値とした。

【0144】結果を表2および表3に示す。本発明の試料1~29はいずれも最表層の低屈折率層に無機微粒子による二次元網目状構造を有し、このためスチールウールこすり耐性および水綿棒こすり耐性などの耐擦傷性に優れ、その他の性能も良好であった。一方、比較例30~34はいずれも二次元網目構造を形成せず、このためスチールウールこすり耐性および水綿棒こすり耐性などの耐擦傷性が不足していた。

【0145】

【表2】

46

\* ようバンド固定した。

移動距離 (片道) : 13cm、こすり速度 : 13cm/秒、荷重 : 200g/cm<sup>2</sup>、先端部接触面積 : 1cm×1cm、こすり回数 : 10往復。

こすり終えた試料の裏側に油性黒インキを塗り、反射光で目視観察して、こすり部分の傷を、以下の基準で評価した。

※ 試料と綿棒を25℃の水に浸し、綿棒に300gの荷重をかけて、こすり回数を変えてこすりテストを行った。  
こすり条件は以下のとおり。

試料No.	網目構造の有無	平均空孔面積 ( $\mu\text{m}^2$ )	空孔面積% %
1(本発明)	有り	3.1	60
2(本発明)	有り	2.0	48
3(本発明)	有り	3.8	55
4(本発明)	有り	3.8	64
5(本発明)	有り	4.5	55
6(本発明)	有り	5.3	62
7(本発明)	有り	4.5	65
8(本発明)	有り	4.5	60
9(本発明)	有り	5.3	68
10(本発明)	有り	4.5	55
11(本発明)	有り	4.5	63
12(本発明)	有り	3.8	58
13(本発明)	有り	7.1	68
14(本発明)	有り	6.2	66
15(本発明)	有り	4.5	63
16(本発明)	有り	3.1	56
17(本発明)	有り	3.8	60
18(本発明)	有り	4.5	70
19(本発明)	有り	7.1	72
20(本発明)	有り	6.2	68
21(本発明)	有り	3.1	63
22(本発明)	有り	3.1	66
23(本発明)	有り	4.5	70
24(本発明)	有り	3.1	58
25(本発明)	有り	2.0	48
26(本発明)	有り	6.2	66
27(本発明)	有り	4.5	67
28(本発明)	有り	4.5	66
29(本発明)	有り	7.1	68
30(比較例)	無し	-	-
31(比較例)	無し	-	-
32(比較例)	無し	-	-
33(比較例)	無し	-	-
34(比較例)	無し	-	-

【0146】

【表3】



(25)

47

48

試料No.	平均反射率%	ヘイズ%	鉛筆硬度	接点角°	指紋付着性	動摩擦係数	防眩性	キラツキ	スチールボールにすり耐性	水綿棒にすり耐性
1(本発明)	1.5	13	○	102	○	0.09	◎	○	○	○
2(本発明)	1.3	13	○	102	○	0.09	◎	○	○	○
3(本発明)	1.3	55	○	103	○	0.09	◎	○	○	○
4(本発明)	1.5	13	○	102	○	0.09	◎	○	○	○
5(本発明)	1.6	13	○	102	○	0.09	◎	○	◎	◎
6(本発明)	1.5	13	○	102	○	0.09	◎	○	◎	◎
7(本発明)	1.8	41	○	102	○	0.09	◎	○	○	○
8(本発明)	1.9	41	○	102	○	0.09	◎	○	◎	◎
9(本発明)	2	42	○	102	○	0.09	◎	○	◎	◎
10(本発明)	2	42	○	102	○	0.09	◎	○	◎	◎
11(本発明)	1.9	42	○	102	○	0.09	◎	○	◎	◎
12(本発明)	1.5	13	○	102	○	0.08	◎	○	○	○
13(本発明)	1.6	12	○	102	○	0.08	◎	○	○	○
14(本発明)	1.5	13	○	102	○	0.09	◎	○	○	○
15(本発明)	1.6	12	○	102	○	0.08	◎	○	○	○
16(本発明)	1.6	14	○	102	○	0.09	◎	○	◎	◎
17(本発明)	1.6	14	○	102	○	0.09	◎	○	◎	◎
18(本発明)	1.8	0.2	○	102	○	0.09	—	—	○	○
19(本発明)	1.8	0.2	○	102	○	0.09	—	—	◎	◎
20(本発明)	0.3	0.3	○	102	○	0.08	—	—	○	○
21(本発明)	0.3	0.3	○	102	○	0.09	—	—	○	○
22(本発明)	0.3	0.3	○	102	○	0.09	—	—	◎	◎
23(本発明)	0.3	0.3	○	102	○	0.09	—	—	◎	◎
24(本発明)	0.3	0.3	○	102	○	0.09	—	—	○	○
25(本発明)	0.3	0.3	○	102	○	0.09	—	—	○	○
26(本発明)	0.3	0.3	○	102	○	0.09	—	—	○	○
27(本発明)	0.3	0.3	○	102	○	0.09	—	—	○	○
28(本発明)	0.3	0.3	○	102	○	0.09	—	—	○	○
29(本発明)	0.3	0.3	○	102	○	0.09	—	—	○	○
30(比較例)	1.9	41	○	103	○	0.08	◎	○	○△	×
31(比較例)	1.7	41	○	104	○	0.08	◎	○	○△	×
32(比較例)	1.5	14	○	103	○	0.08	◎	○	○△	×
33(比較例)	1.3	14	○	104	○	0.08	◎	○	○△	×
34(比較例)	0.3	0.2	○	103	○	0.08	—	—	○△	×

【0147】次に、本発明の試料1～29のフィルムを用いて反射防止付き偏光板を作成した。この偏光板を用いて反射防止層を最表層に配置した液晶表示装置を作製したところ、外光の映り込みが少ないために優れたコントラストが得られ、さらに試料1～17は防眩性により反射像が目立たず優れた視認性を有していた。さらに同様にして、上記本発明の試料を偏光子、透明支持体およびディスコティック液晶の配向を固定した光学異方層から構成される光学補償フィルム、並びに光散乱層からなる偏光板と組み合わせて液晶表示装置を作製して視認性を評価したところ、外光の映り込みが少なく、優れたコントラストが得られ、さらに試料1～17は防眩性により反射像が目立たず優れた視認性を有していた。

【0148】(反射防止フィルムの鹼化処理) 前記試料1～29について、以下の処理を行った。1. 5Nの水酸化ナトリウム水溶液を調製し、50℃に保温した。0.01Nの希硫酸水溶液を調製した。作製した反射防止フィルムを上記の水酸化ナトリウム水溶液に2分間浸漬した後、水に浸漬し水酸化ナトリウム水溶液を十分に洗い流した。次いで、上記の希硫酸水溶液に1分間浸漬した後、水に浸漬し希硫酸水溶液を十分に洗い流した。さらに反射防止フィルムを100℃で十分に乾燥させた。このようにして、鹼化処理済み反射防止フィルムを作製した。

【0149】[実施例2] PVAフィルムをヨウ素2.0g/l、ヨウ化カリウム4.0g/lの水溶液に25℃にて240秒浸漬し、さらにホウ酸10g/lの水溶液に25℃にて60秒浸漬後、米国特許公開2002-

8840号のFig. 2の形態のテンター延伸機に導入し、5.3倍に延伸し、テンターを延伸方向に対し同Fig. 2の如く屈曲させ、以降幅を一定に保った。80℃雰囲気乾燥させた後テンターから離脱した。左右のテンタークリップの搬送速度差は、0.05%未満であり、導入されるフィルムの中心線と次工程に送られるフィルムの中心線のなす角は、46°であった。ここで、 $|L1-L2|$ は0.7m、Wは0.7mであり、 $|L1-L2|=W$ の関係にあった。テンター出口における実質延伸方向Ax-Cxは、次工程へ送られるフィルムの中心線22に対し45°傾斜していた。テンター出口におけるシワ、フィルム変形は観察されなかった。さらに、PVA(株)クラレ製PVA-117H)3%水溶液を接着剤としてケン化処理した富士写真フィルム(株)製フジタック(セルローストリアセート、レターデーション値3.0nm)と貼り合わせ、さらに80℃で乾燥して有効幅650mmの偏光板を得た。得られた偏光板の吸収軸方向は、長手方向に対し45°傾斜していた。この偏光板の550nmにおける透過率は43.7%、偏光度は99.97%であった。さらに米国特許2002-8840号のFig. 8の如く310×233mmサイズに裁断したところ、91.5%の面積効率で辺に対し45°吸収軸が傾斜した偏光板を得た。次に、実施例1の本発明の試料1～29の鹼化処理したフィルムを上記偏光板と貼り合わせて反射防止付き偏光板を作製した。この偏光板を用いて反射防止層を最表層に配置した液晶表示装置を作製したところ、外光の映り込みが少ないために優れたコントラストが得られ、さらに

(26)

49

試料1～17は防眩性により反射像が目立たず優れた視認性を有していた。

【0150】【実施例3】上記実施例2の45°吸収軸が傾斜した偏光板作製の中の、「富士写真フィルム(株)製フジタック(セルローストリアセテート、レターデーション値3.0nm)」の代わりに実施例1の本発明の試料1～29の酸化处理したフィルムを張り合わせて反射防止付き偏光板を作製した。この偏光板を用いて反射防止層を最表層に配置した液晶表示装置を作製したところ、実施例2同様に、外光の映り込みがないために優れたコントラストが得られ、さらに試料1～17は防眩性により反射像が目立たず優れた視認性を有していた。

【0151】【実施例4】実施例1で作製した本発明の試料1～29を、1.5規定、55℃のNaOH水溶液中に2分間浸漬したあと中和、水洗してフィルムの裏面のトリアセチルセルロース面を酸化处理し、80μmの厚さのトリアセチルセルロースフィルム(TAC-TD80U、富士写真フィルム(株)製)を同条件で酸化处理したフィルムにポリビニルアルコールにヨウ素を吸着させ、延伸して作製した偏光子の両面を接着、保護して偏光板を作製した。このようにして作製した偏光板を、反射防止膜側が最表面となるように透過型TN液晶表示装置搭載のノートパソコンの液晶表示装置(偏光選択層を有する偏光分離フィルムである住友3M(株)製のD-BEFをバックライトと液晶セルとの間に有する)の視認側の偏光板と貼り代えたところ、背景の映り込みが極めて少なく、表示品位の非常に高い表示装置が得られた。

【0152】【実施例5】実施例1で作製した本発明の試料1～29を貼りつけた透過型TN液晶セルの視認側の偏光板の液晶セル側の保護フィルム、およびバックライト側の偏光板の液晶セル側の保護フィルムに、ディスコティック構造単位の円盤面が透明支持体面に対して傾いており、且つ該ディスコティック構造単位の円盤面と透明支持体面とのなす角度が、光学異方層の深さ方向において変化している光学補償層を有する視野角拡大フィルム(ワイドビューフィルムSA-12B、富士写真フィルム(株)製)を用いたところ、明室でのコントラストに優れ、且つ、上下左右の視野角が非常に広く、極めて視認性に優れ、表示品位の高い液晶表示装置が得られた。

【0153】【実施例6】実施例1で作製した本発明の試料1～29を、有機EL表示装置の表面のガラス板に

50

粘着剤を介して貼り合わせたところ、ガラス表面での反射が抑えられ、視認性の高い表示装置が得られえた。

【0154】【実施例7】実施例1で作製した本発明の試料1～29を用いて、片面反射防止フィルム付き偏光板を作製し、偏光板の反射防止膜を有している側の反対面にλ/4板を張り合わせ、有機EL表示装置の表面のガラス板に貼り付けたところ、表面反射および、表面ガラスの内部からの反射がカットされ、極めて視認性の高い表示が得られた。

10 【0155】

【発明の効果】本発明の無機微粒子による二次元網目構造を形成させることにより、良好な耐擦傷性および反射防止性を有する反射防止フィルムを得ることができた。この反射防止フィルムを偏光板保護フィルムおよび画像表示装置の最表層に用いることにより、耐擦傷性および視認性に優れ、表示品位の高い表示装置を得ることができた。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の反射防止フィルムの一例を示す模式図である。

【図2】本発明の反射防止フィルムの一例を示す模式図である。

【図3】本発明の反射防止フィルムの一例を示す模式図である。

【図4】本発明の反射防止フィルムの一例を示す模式図である。

【図5】本発明の反射防止フィルムの一例を示す模式図である。

【図6】本発明の反射防止フィルムの一例を示す模式図である。

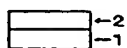
【図7】本発明の低屈折率層の二次元編目状構造を示す模式図である。

【図8】本発明の低屈折率層の二次元編目状構造を示す模式図である。

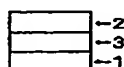
【符号の説明】

- 1 透明支持体
- 2 低屈折率層
- 3 防眩層
- 4 ハードコート層
- 5 高屈折率層
- 6 中屈折率層
- 7 空孔
- 8 無機微粒子

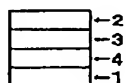
【図1】



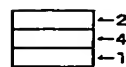
【図2】



【図3】



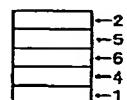
【図4】



【図5】

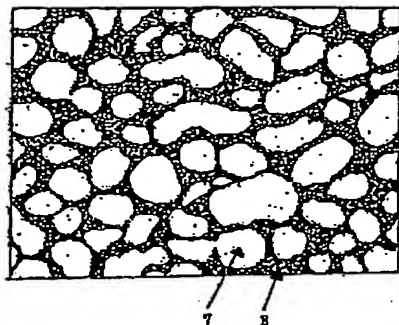


【図6】

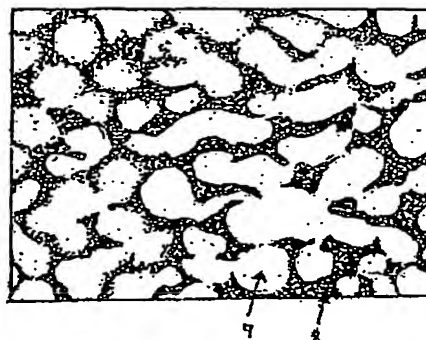


(27)

【図7】



【図8】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

G 0 2 F 1/1335

識別記号

5 1 0

F I

G 0 2 B 1/10

テーマコード(参考)

A

Fターム(参考) 2H042 BA02 BA15 BA20  
 2H049 BA02 BA25 BA27 BB33 BB43  
 BB51 BB63 BB65 BB67 BC03  
 BC09 BC14 BC22  
 2H091 FA08X FA37X FB02 FB13  
 FD06 LA02 LA16  
 2K009 AA04 AA05 AA15 BB28 CC02  
 CC09 CC26 CC42 DD02 EE03  
 4F100 AA01B AA20 AA27 AJ05  
 AK12 AK25 AK52 AT00A  
 BA02 BA07 CA30 DE01B  
 GB41 JB14 JM01 JN01A  
 JN18B JN30